



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia

**ESTUDOS DE CONVERSÃO DE NO, N₂O, CO₂ E
ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE SO₂ USANDO
CATALISADORES BINÁRIOS SUPORTADOS EM
CARVÃO ACTIVADO**

Sónia Alexandra Correia Carabineiro

(Licenciada)

Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia Química, especialidade de Catálise, pela Universidade
Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia

Lisboa

2000

- “copyright”



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia

**ESTUDOS DE CONVERSÃO DE NO, N₂O, CO₂ E
ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE SO₂ USANDO
CATALISADORES BINÁRIOS SUPORTADOS EM
CARVÃO ACTIVADO**

Sónia Alexandra Correia Carabineiro

(Licenciada)

Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia Química, especialidade de Catálise, pela Universidade
Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia

Orientadora:

Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca Santos Silva

(Professora Auxiliar)

Lisboa

2000

À minha mãe

AGRADECIMENTOS

A Deus, Nosso Senhor, por tudo!

À Profª Doutora Isabel Santos Silva, pela orientação do meu doutoramento, dedicação, ajuda, compreensão, preocupação, empenho e incentivo sempre demonstrados em todas as etapas do mesmo.

Ao Prof. Doutor Luís Sousa Lobo, por ter apoiado a realização deste trabalho no grupo de Catálise da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Ao Prof. Doutor Joaquim Vital pelas horas dispendidas a “resolver problemas” ligados ao equipamento com a sua habitual boa disposição e pelas sugestões e ajudas na discussão dos resultados.

À Profª Doutora Ana Maria Ramos pela sempre prontidão e simpatia e por todas as ajudas dispensadas.

Ao Prof. Doutor Francisco Brás Fernandes do CENIMAT pela cedência do aparelho de difracção de raios X e pelo esclarecimento de algumas dúvidas em relação à identificação dos compostos.

Ao Dr. Douglas W. McKee por alguns comentários e sugestões no decurso da parte experimental.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (Programa PRAXIS XXI) pela Bolsa de Doutoramento BD 1275/95 concedida durante quatro anos.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e ao Departamento de Química por me terem aceite como aluna de doutoramento.

Ao Engº Humberto Valente, colega de doutoramento nos primeiros dois anos, pelo bom ambiente e por todas as ajudas no laboratório.

À Engª Anabela Valente, colega de doutoramento, pela amabilidade e ajuda em tudo o que estava ao seu alcance.

Ao Eng^o José Eduardo Castanheiro, colega de doutoramento nos últimos dois anos, pela disposição em ajudar e compartilhar informação com a simpatia que lhe é característica.

À Eng^a Cristina Palma, colega de doutoramento no primeiro ano, por algumas informações acerca do equipamento usado na realização deste trabalho.

À Eng^a Lúcia Costa Pereira, por sempre se ter disponibilizado com a maior das simpatias para cuidar de todas burocracias inerentes à Bolsa, propinas e reembolsos.

À D. Joaquina pela sempre prestável e simpática ajuda no laboratório.

À D. Maria José pelo envio de faxes e de correspondência com a amabilidade de sempre.

Aos demais professores e funcionários do Departamento por todas as pequenas grandes ajudas que me “facilitaram a vida” durante os quatro anos da parte experimental.

A vários alunos de licenciatura em Engenharia Química, com quem tive oportunidade de contactar durante esse tempo, por algumas ajudas, mas principalmente pelo ambiente agradável que sempre criaram nos laboratórios. Desta lista constam os nomes dos (já) Eng^{os} Leonor Maria, Rosário Valente e Jorge Remígio, entre muitos outros.

Ao Ing. Dennis van der Meer, por toda a ajuda em termos computacionais (*software* e *hardware*) e por me ter enviado alguns artigos difíceis de conseguir em Portugal.

A alguns familiares e amigos sinceros pela constante preocupação e incentivo.

À minha mãe, a melhor do mundo, por todo o incentivo, paciência e apoio não só durante o meu doutoramento, mas em todas as fases da minha vida.

SUMÁRIO

A solução de problemas ambientais é actualmente uma preocupação a nível internacional, sendo o controle do NO_x , SO_2 e CO_2 uma das maiores prioridades.

O objectivo deste trabalho foi estudar as reacções de conversão catalítica de NO , N_2O , CO_2 e SO_2 , usando catalisadores mono e bimetálicos, suportados em carvão activado comercial. Os catalisadores foram suportados no carvão por impregnação dos respectivos sais precursores de Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni Pb, V e respectivas misturas binárias, usando o método de “incipient wetness”. As amostras foram caracterizadas por adsorção de N_2 a 77K.

Preparou-se ainda um carvão activado a partir da carbonização de caroços de pêssigo, e activação com CO_2 , comparando-se o seu comportamento com o do carvão comercial (sem catalisador). Realizaram-se ensaios de dessorção a temperatura programada para ambos os carvões, procedendo-se à desconvolução dos espectros, com o objectivo de identificar os grupos de oxigénio presentes na superfície.

Os estudos cinéticos de conversão de NO , N_2O e CO_2 foram realizados isotermicamente (300°C - 900°C) e à pressão atmosférica, utilizando um sistema termogravimétrico. As energias de activação obtidas para as reacções de conversão de NO , N_2O e CO_2 foram de um modo geral bastante inferiores às observadas para as reacções não catalíticas, variando de 29 kJmol^{-1} a 139 kJmol^{-1} para a reacção C- NO , de 51 kJmol^{-1} a 127 kJmol^{-1} para a reacção com N_2O e de 95 kJmol^{-1} a 290 kJmol^{-1} para a reacção com CO_2 . As ordens de reacção obtidas relativamente ao NO , N_2O e CO_2 , variaram em 0 e 1 para as reacções C- NO (400°C e 800°C) e C- N_2O (300°C e 500°C), sendo a ordem 1 para a reacção C- CO_2 (600°C e 900°C). Para todas as reacções estudadas, obteve-se ordem zero relativamente ao carvão.

Os catalisadores mais activos para a conversão de NO , N_2O e CO_2 foram o Ni, Co, Cu e Mn. Observaram-se efeitos sinérgicos em alguns sistemas bimetálicos. A presença de Ba pareceu promover a conversão de NO e N_2O , e a de V a conversão de CO_2 .

Os ensaios de adsorção (20°C - 100°C) de NO , N_2O e CO_2 foram realizados em sistema termogravimétrico, em condições isotérmicas e à pressão atmosférica. A presença de metais promoveu a adsorção, embora esta diminuísse com o aumento da temperatura. Não se observou uma relação directa entre a capacidade de adsorção de NO e N_2O e a dispersão, porém a adsorção de CO_2 foi superior nos sistemas catalíticos com maior dispersão. Os metais

que mais aumentaram a adsorção de NO foram o Co, Mn e Mg. A adsorção de N₂O foi favorecida com a presença de Mg, Cu, Ba e Ni, e a de CO₂ com Fe, Mg, Ni e V.

As fases presentes em condições reaccionais, detectadas por difracção de raios X *in situ*, foram: BaCO₃/BaO/Ba para a amostra impregnada com Ba; Co₃O₄/CoO/Co para a amostra impregnada com Co; CuO/Cu para a amostra impregnada com Cu; Fe₂O₃/Fe₃O₄ para a amostra impregnada com Fe; MgO/MgCO₃ para a amostra impregnada com Mg; Mn₃O₄/MnO₂ para a amostra impregnada com Mn; Pb₃O₄/PbO para a amostra impregnada com Pb; NiO/Ni para a amostra impregnada com Ni; V₂O₅/V₆O₁₃ para a amostra impregnada com V, independentemente do sistema gasoso estudado. Estes estudos permitiram ainda observar a fusão de algumas fases com o aumento da temperatura.

Os ensaios realizados a temperatura programada permitiram obter a evolução dos produtos de reacção com a temperatura. Em atmosfera de NO, os produtos detectados pela análise dos gases efluentes da reacção foram N₂, N₂O, CO₂ e CO de acordo com um mecanismo composto por três etapas, em que:

- a baixa temperatura, N₂ e N₂O são os únicos produtos e o oxigénio é retido na superfície do catalisador/carvão;
- acima de 300°C, o N₂ continua a aumentar e surge o CO₂ ao mesmo tempo que a velocidade de redução de NO aumenta;
- para temperaturas superiores a 500°C, a evolução de N₂ torna-se constante e o CO torna-se dominante.

Consoante o tipo de catalisador usado, a distribuição dos produtos variou com a temperatura. Em N₂O obtiveram-se principalmente CO₂ e N₂. Detectou-se algum CO a temperaturas altas, proveniente provavelmente da reacção do CO₂ formado com o carvão. A temperatura de decomposição do N₂O depende do tipo de catalisador usado, mas este não altera significativamente a distribuição dos produtos.

Em atmosfera de CO₂ apenas se detectou a formação de CO segundo a reacção de Boudouard. A temperatura de decomposição do CO₂ dependeu do tipo de catalisador usado.

Os resultados obtidos por TGA, XRD e TPR, sugerem que o catalisador, após redução pelo carvão, quimissorve dissociativamente o NO ou N₂O, transferindo o oxigénio para os centros activos da superfície de carvão e recuperando o estado reduzido.

Em relação à conversão do CO₂, verifica-se que a redução do catalisador é importante para a actividade catalítica. O efeito catalítico observado para os carbonatos de Ba e Mg na reacção

com CO_2 pode ser interpretado de acordo com uma decomposição do carbonato a óxido, que por sua vez reage com o CO_2 , para regenerar a espécie carbonada.

Juntando a informação obtida pelas três técnicas utilizadas (TGA, XRD e TPR) propôs-se um mecanismo para a reacção de conversão de NO catalítica e não catalítica, tendo-se ajustado os resultados experimentais aos modelos propostos.

Realizaram-se também ensaios de adsorção (20°C - 150°C) de SO_2 em leito fixo, tendo-se medido a quantidade de SO_2 adsorvida por titulação. A capacidade de adsorção foi maior para as amostras contendo Cu, V e Fe e respectivas misturas binárias. A quantidade adsorvida diminuiu com o aumento da temperatura, contudo o SO_2 adsorvido apenas se desorveu perto de 350°C , sugerindo que passou de fisicamente adsorvido a quimissorvido, após duas horas de reacção. A ordem da reacção de adsorção variou entre 0.5 e 0.9, para concentrações iniciais inferiores ou iguais a 3000 ppm, sendo de ordem 0 para concentrações superiores.

O carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêssego por activação com CO_2 , apesar de ter uma área específica inferior à do carvão comercial, mostrou ter um comportamento semelhante a este para as reacções estudadas.

ABSTRACT

Environmental problems are a worldwide concern and the control of NO_x, SO₂ and CO₂ is among the highest priorities.

The goal of the present work was to study the catalytic conversion of NO, N₂O, CO₂ and SO₂, using single and binary catalysts, supported on commercial activated carbon. Catalysts were supported on carbon by impregnation of precursor salts of Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V and its binary mixtures, using the "incipient wetness" method. Samples were characterized by adsorption of N₂ at 77K.

Also an activated carbon was prepared from peach stones, carbonised and activated with CO₂, to compare with commercial carbon (with no catalyst). Programmed temperature desorption experiments were carried out on both carbons, with peak deconvolution, in order to identify the surface oxygen groups.

Isothermal kinetic studies (300°C-900°C) were carried out at atmospheric pressure to study the conversion of NO, N₂O and CO₂ using a thermobalance system. Activation energy values for the NO, N₂O and CO₂ reactions with carbon were in general lower than those observed for the non catalytic reactions, varying from 29 kJmol⁻¹ to 139 kJmol⁻¹ for C-NO reaction, from 51 kJmol⁻¹ to 127 kJmol⁻¹ for the C-N₂O reaction and from 95 kJmol⁻¹ to 290 kJmol⁻¹ for the C-CO₂ reaction. Reaction orders with respect to NO, N₂O and CO₂, varied from 0 to 1 for NO (400°C and 800°C) and N₂O (300°C and 500°C), and first order kinetics was observed for CO₂ (600°C and 900°C). For all reactions, zero order kinetics with respect to carbon was obtained.

The most active catalysts for NO, N₂O and CO₂ conversion were Ni, Co, Cu and Mn. Synergetic effects were observed for some binary systems. The addition of Ba seemed to promote the conversion of NO and N₂O, while the presence of V increased CO₂ conversion.

NO, N₂O and CO₂ adsorption essays (20°C-100°C) were carried out isothermally, using a thermobalance system, at atmospheric pressure. Adsorption capacity was increased by metal addition, although it decreased with temperature increase. No direct correlation was found between the adsorption capacity and dispersion values. The metals that most increased NO

adsorption were Co, Mn and Mg. N₂O adsorption was enhanced with the presence of Mg, Cu, Ba and Ni, and CO₂ with Fe, Mg, Ni and V.

In situ X-Ray diffraction studies showed that the phases present in reaction conditions were: BaCO₃/BaO/Ba for sample doped with Ba; Co₃O₄/CoO/Co for sample doped with Co; CuO/Cu for sample doped with Cu; Fe₂O₃/Fe₃O₄ for sample doped with Fe; MgO/MgCO₃ for sample doped with Mg; Mn₃O₄/MnO₂ for sample doped with Mn; Pb₃O₄/PbO for sample doped with Pb; NiO/Ni for sample doped with Ni; V₂O₅/V₆O₁₃ for sample doped with V, for all gaseous systems. These experiments showed melting of some catalyst phases with temperature increase.

Temperature programmed experiments were carried out and product evolution with temperature was obtained. In NO atmosphere the products detected by gas effluent analysis were N₂, N₂O, CO₂ and CO according to a three-stage mechanism:

- At low temperatures, N₂ and or N₂O were the only products. Oxygen was retained on the catalyst/carbon surface,
- Above 300°C, N₂ continued to evolve but CO₂ evolution occurred and the rate of NO reduction increased,
- Above 500°C, N₂ evolution became constant and CO became dominant.

Product distribution varied with temperature for each catalytic system.

In N₂O atmosphere, CO₂ and N₂ were the main products. Some CO was detected at high temperatures, probably deriving from the reaction of the CO₂ formed with carbon. The N₂O decomposition temperature depended on the catalyst, but the product distribution was not significantly changed.

In CO₂ atmosphere, only CO formation was detected according to Boudouard reaction. The CO₂ decomposition temperature depends on the catalyst.

TGA, XRD and TPR results suggest the catalyst, after being reduced by carbon, chemisorbs dissociatively NO or N₂O, transferring the oxygen to the carbon surface reactive sites and recovering reduced state.

In CO₂ conversion, catalyst reduction is important to the catalytic activity. The catalytic effect observed for Ba and Mg carbonates in the reaction with CO₂ can be interpreted according to a decomposition of the carbonate to oxide, which reacts with CO₂ to regenerate the carbonate.

Gathering the information obtained by the three used techniques (TGA, XRD and TPR) a mechanism was proposed for the uncatalysed and catalysed NO conversion, adjusting the experimental results to the proposed models.

SO₂ adsorption experiments (20°-150°C) were carried out in a fixed bed reactor, measuring the adsorbed SO₂ by titration. Adsorption capacity was higher for samples containing Cu, V and Fe and its binary mixtures. Adsorption amount decreases with temperature increase, however adsorbed SO₂ only desorbs near 350°C, suggesting it goes from physically adsorbed to chemically adsorbed, after two hours of reaction. Reaction order varies from 0.5 to 0.9 for concentrations equal or less than 3000 ppm of SO₂ and is zero order kinetics for concentrations above that value.

Activated carbon obtained from CO₂ activation of peach stones, although with a lower specific area, was shown to have a similar behavior when compared to the commercial activated carbon.

LISTA DE SÍMBOLOS USADOS

A – factor pré-exponencial (Equação de Arrhenius)

aq – solução aquosa

b – largura a meia altura de uma banda de difracção de raios X

BET – Brunnauer-Emmett-Teller

C - concentração de gás

D_M – dispersão metálica

dp – diâmetro médio de uma cristalite metálica

E_a – energia de activação (Equação de Arrhenius)

F – caudal molar

FTIR – infravermelho de transformada de Fourier

(g) – estado gasoso

GC/MS – cromatografia gasosa / espectroscopia de massa

IEP – ponto isoeléctrico

k – constante cinética aparente

K – constante de equilíbrio de uma reacção

Lang. - Langmuir

met. – metálica

microp. - microporos

M - massa atómica relativa

MID – detecção multi-iónica

n - ordem da reacção

N - número de Avogrado

n_s - número de átomos na superfície por unidade de área

ppb – partes por milhar de milhão (10⁹)

ppm – partes por milhão (10⁶)

PZC – ponto de carga nula

R – constante dos gases perfeitos

r – velocidade inicial da reacção em s^{-1} (rate)

rpm – rotações por minuto

(s) – estado sólido

SAXD – dispersão de raios X de pequenos ângulos de incidência

S_M – área específica do metal

STM - microscopia electrónica de varrimento de efeito de túnel

T – temperatura

TEM – microscopia óptica de transmissão

tot. - total

TPD – dessorção a temperatura programada

TPR - reacção a temperatura programada

vol. - volume

W – peso de uma amostra

W_o – peso de uma amostra após o pré-tratamento

W/F – tempo espacial

XPS – espectroscopia de fotoelectrões induzidos por radiação X

XRD – difracção de raios X

y – fracção ponderal de metal no catalisador

β - constante que depende da forma das cristalites (em geral igual a 1)

Δ – aquecimento

λ - comprimento de onda da radiação X

θ - ângulo de Bragg

ρ - massa volúmica do metal

ÍNDICE DE MATÉRIAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

1.1. CATÁLISE AMBIENTAL	1
1.2. CARVÃO ACTIVADO	3
1.2.1. PREPARAÇÃO DE CARVÃO ACTIVADO	4
1.2.2. ESTRUTURA POROSA	6
1.2.3. QUÍMICA SUPERFICIAL	7
1.2.4. UTILIZAÇÃO COMO SUPORTE E COMO CATALISADOR	10
1.3. GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA DO CARVÃO	12
1.3.1. FUNÇÃO DO CATALISADOR	13
1.3.2. MECANISMOS DE INTERACÇÃO DO CATALISADOR COM O CARVÃO	15
1.3.3. MECANISMO DE DIFUSÃO-REACÇÃO	16
1.3.4. MISTURAS DE CATALISADORES	17

CAPÍTULO 2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	19
2.2. LINHA DE GASES	21
2.3. CARVÃO DE RESÍDUOS DE CAROÇOS DE PÊSSEGO	21
2.4. CARACTERIZAÇÃO	22
2.4.1. DETERMINAÇÃO DO PZC	22
2.4.2. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL	23
2.4.3. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)	24
2.5. ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS	24
2.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X <i>IN SITU</i>	29
2.7. REACÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	30
2.8. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE SO ₂	31

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ACTIVADO E DOS CATALISADORES SUPORTADOS

3.1. CARVÃO COMERCIAL	35
3.1.1. ADSORÇÃO DE N ₂ A 77K	35
3.1.2. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	37
3.1.3. DIFRACÇÃO DE RAIOS X <i>IN SITU</i> EM ATMOSFERA INERTE (N ₂)	42
3.2. CARVÃO OBTIDO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGO	72
3.2.1. ADSORÇÃO DE N ₂ A 77K	72
3.2.2. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	74

CAPÍTULO 4 - REACÇÃO C-NO

4.1. INTRODUÇÃO	77
4.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO	84
4.3. ESTUDOS CINÉTICOS	85
4.3.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS	86
4.3.2. ORDENS DE REACÇÃO RELATIVAMENTE AO NO	97
4.4. ENSAIOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS X <i>IN SITU</i>	97
4.5. ENSAIOS DE REACÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	109
4.6. MODELOS CINÉTICOS PARA A REACÇÃO DE CONVERSÃO DE NO	130
4.6.1. REACÇÃO NÃO CATALÍTICA	131
4.6.2. REACÇÃO CATALISADA POR BÁRIO	135
4.7. COMPARAÇÃO DO CARVÃO COMERCIAL COM O CARVÃO DE RESÍDUOS	140
4.8. CONCLUSÕES	142

CAPÍTULO 5 - REACÇÃO C-N₂O

5.1. INTRODUÇÃO	145
5.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO	149
5.3. ESTUDOS CINÉTICOS	150
5.3.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS	150
5.3.2. ORDENS DE REACÇÃO RELATIVAMENTE AO N ₂ O	160
5.4. ENSAIOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS X <i>IN SITU</i>	161

5.5. ENSAIOS DE REACÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	172
5.6. COMPARAÇÃO DO CARVÃO COMERCIAL COM O CARVÃO DE RESÍDUOS	189
5.7. CONCLUSÕES	191

CAPÍTULO 6 - REACÇÃO C-CO₂

6.1. INTRODUÇÃO	193
6.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO	197
6.3. ESTUDOS CINÉTICOS	198
6.3.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS	198
6.3.2. ORDENS DE REACÇÃO RELATIVAMENTE AO CO ₂	209
6.4. ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X <i>IN SITU</i>	210
6.5. ENSAIOS DE REACÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	221
6.6. COMPARAÇÃO DO CARVÃO COMERCIAL COM O CARVÃO DE RESÍDUOS	237
6.7. CONCLUSÕES	239

CAPÍTULO 7 - ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE SO₂

7.1. INTRODUÇÃO	241
7.2. ESTUDO DA ADSORÇÃO	244
7.3. ESTUDO DA DESSORÇÃO	253
7.4. COMPARAÇÃO DO CARVÃO COMERCIAL COM O CARVÃO DE RESÍDUOS	258
7.5. CONCLUSÕES	260

CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

8.1. CONCLUSÕES GERAIS	261
8.2. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	263

<u>BIBLIOGRAFIA</u>	265
----------------------------	-----

ANEXOS

ANEXO A – OPTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DOS ENSAIOS DE REACÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	301
ANEXO B – PONTOS DE FUSÃO DAS FASES DETECTADOS POR DIFRACÇÃO DE RAIOS X <i>IN SITU</i>	305
ANEXO C – TABELAS DE RESULTADOS	
Tabelas referentes à desconvolução dos espectros de TPD	307
Tabelas referentes à reacção C-NO	309
Tabelas referentes à reacção C-N ₂ O	316
Tabelas referentes à reacção C-CO ₂	322
Tabelas referentes à adsorção de SO ₂	328
ANEXO D – CURVAS DE TGA	
Curvas referentes à reacção C-NO	333
Curvas referentes à reacção N ₂ O	339
Curvas referentes à reacção C-CO ₂	346
ANEXO E – GRÁFICOS DE ARRHENIUS “CONJUNTOS”	
Gráficos referentes à reacção C-NO	353
Gráficos referentes à reacção N ₂ O	354
Gráficos referentes à reacção C-CO ₂	355
ANEXO F – CURVAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE SO₂ (50°C-150°C)	357

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. – Representação esquemática da microestrutura de um carvão activado.	3
Figura 1.2. – Esquema ilustrativo dos dois métodos de activação do carvão.	5
Figura 1.3. – Representação esquemática de um grão de carvão activado.	6
Figura 1.4. – Representação esquemática dos grupos de superfície de um carvão activado e sua decomposição por TPD.	9
Figura 2.1. - Diagrama do sistema experimental usado na preparação de carvão a partir de caroços de pêssago.	23
Figura 2.2. – Diagrama do sistema experimental usado na realização dos ensaios de TPD e de conversão a temperatura programada.	25
Figura 2.3. – Esquema representativo do reactor associado às microbalanças.	26
Figura 2.4. - Perfil de temperaturas dos fornos usados.	27
Figura 2.5. – Diagrama do sistema experimental usado nos ensaios termogravimétricos.	28
Figura 2.6. – Diagrama do sistema experimental usado na realização dos ensaios de difracção de raios X <i>in situ</i> .	30
Figura 2.7. – Diagrama do sistema experimental usado na realização dos ensaios de adsorção de SO ₂ .	32
Figura 3.1. – Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77K para a amostra de carvão sem catalisador.	37
Figura 3.2. – Distribuição do tamanho de poros para a amostra de carvão sem catalisador.	37
Figura 3.3. - Espectro de TPD desconvolucionado, mostrando a evolução de CO ₂ ao longo da temperatura, para o carvão comercial MERCK.	41
Figura 3.4. - Espectro de TPD desconvolucionado, mostrando a evolução de CO ao longo da temperatura, para o carvão comercial MERCK.	41
Figura 3.5. - Difractograma obtido por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão comercial, à temperatura ambiente, em atmosfera inerte.	43
Figura 3.6. - Difractograma obtido por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Ba, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.	44

- Figura 3.7.** - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Co, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte. 44
- Figura 3.8.** - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Cu, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte. 45
- Figura 3.9.** - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Fe, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte. 45
- Figura 3.10.** - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Mg, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte. 46
- Figura 3.11.** - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Mn, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte. 46
- Figura 3.12.** - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Ni, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte. 47
- Figura 3.13.** - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Pb, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte. 47
- Figura 3.14.** - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%V, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte. 48
- Figura 3.15.** - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Mn, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte. 50
- Figura 3.16.** - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4% V, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte. 51
- Figura 3.17.** - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Cu+4% V, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte. 52

Figura 3.18. - Difractograma obtido por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Pb, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.	53
Figura 3.19. - Difractograma obtido por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Pb+4%Co, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.	54
Figura 3.20. - Difractograma obtido por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Mg+4%V, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.	55
Figura 3.21. - Difractograma obtido por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Pb+4%Fe, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.	56
Figura 3.22. - Difractograma obtido por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%V, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.	57
Figura 3.23. - Difractograma obtido por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%Ba, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.	58
Figura 3.24. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Ba, em atmosfera inerte.	59
Figura 3.25. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Co, em atmosfera inerte.	60
Figura 3.26. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Cu, em atmosfera inerte.	61
Figura 3.27. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Fe, em atmosfera inerte.	62
Figura 3.28. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Mg, em atmosfera inerte.	62

- Figura 3.29.** – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Mn, em atmosfera inerte. 63
- Figura 3.30.** – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Ni, em atmosfera inerte. 63
- Figura 3.31.** – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Pb, em atmosfera inerte. 64
- Figura 3.32.** – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%V, em atmosfera inerte. 65
- Figura 3.33.** – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Mn, em atmosfera inerte. 65
- Figura 3.34.** – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%V, em atmosfera inerte. 66
- Figura 3.35.** – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Cu+4%V, em atmosfera inerte. 67
- Figura 3.36.** – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Pb, em atmosfera inerte. 67
- Figura 3.37.** – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Pb+4%Co, em atmosfera inerte. 68
- Figura 3.38.** – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Mg+4%V, em atmosfera inerte. 69
- Figura 3.39.** – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Pb+4%Fe, em atmosfera inerte. 69

Figura 3.40. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4% V, em atmosfera inerte.	70
Figura 3.41. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%Ba, em atmosfera inerte.	71
Figura 3.42. – Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77K para a amostra de carvão de resíduos.	74
Figura 3.43. – Distribuição do tamanho de poros para a amostra de carvão de resíduos.	74
Figura 3.44. - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO ₂ ao longo da temperatura, para o carvão obtido a partir de caroços de pêssogo.	75
Figura 3.45. - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO ao longo da temperatura, para o carvão obtido a partir de caroços de pêssogo.	75
Figura 4.1. - Adsorção de NO (mistura de 0.5% em Argon) para vários sistemas catalíticos e não catalítico, a diferentes temperaturas.	84
Figura 4.2. – Fórmulas de estrutura possíveis para a molécula de NO.	85
Figura 4.3. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando a mistura Argon+0.5%NO.	86
Figura 4.4. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Co, usando a mistura Argon+0.5%NO.	87
Figura 4.5. – Curva de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando a mistura Argon+0.5%NO.	88
Figura 4.6. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ba, usando a mistura Argon+0.5%NO.	88
Figura 4.7. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Co, usando a mistura Argon+0.5%NO.	89
Figura 4.8. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Cu, usando a mistura Argon+0.5%NO.	89

Figura 4.9. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Fe, usando a mistura Argon+0.5%NO.	90
Figura 4.10. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Mg, usando a mistura Argon+0.5%NO.	90
Figura 4.11. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Mn, usando a mistura Argon+0.5%NO.	91
Figura 4.12. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ni, usando a mistura Argon+0.5%NO.	91
Figura 4.13. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%NO.	92
Figura 4.14. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%V, usando a mistura Argon+0.5%NO.	92
Figura 4.15. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Fe+4%V e sistemas com 4%Fe, 4%V e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%NO.	94
Figura 4.16. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Pb e sistemas com 4%Ba, 4%Pb e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%NO.	95
Figura 4.17. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Fe e sistemas com 4%Ba, 4%Fe e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%NO.	95
Figura 4.18. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Mn e sistemas com 4%Ba, 4%Mn e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%NO.	96
Figura 4.19. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Cu+4%V e dos sistemas com 4%Cu, 4%V e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%NO.	96
Figura 4.20. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Ba, usando Argon+0.5%NO.	98

Figura 4.21. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Co, usando Argon+0.5%NO.	98
Figura 4.22. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Cu, usando Argon+0.5%NO.	99
Figura 4.23. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Fe, usando Argon+0.5%NO.	100
Figura 4.24. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Mg, usando Argon+0.5%NO.	101
Figura 4.25. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Mn, usando Argon+0.5%NO.	101
Figura 4.26. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Ni, usando Argon+0.5%NO.	102
Figura 4.27. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Pb, usando Argon+0.5%NO.	102
Figura 4.28. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%V, usando Argon+0.5%NO.	103
Figura 4.29. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%V, usando Argon+0.5%NO.	104
Figura 4.30. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Pb, usando Argon+0.5%NO.	104
Figura 4.31. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%Ba, usando Argon+0.5%NO.	105

Figura 4.32. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Mn, usando Argon+0.5%NO.	106
Figura 4.33. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Cu+4%V, usando Argon+0.5%NO.	106
Figura 4.34. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão sem catalisador.	109
Figura 4.35. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra sem catalisador.	110
Figura 4.36. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Ba.	110
Figura 4.37. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Ba.	111
Figura 4.38. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Co.	112
Figura 4.39. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Co.	112
Figura 4.40. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Cu.	113
Figura 4.41. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Cu.	113
Figura 4.42. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Fe.	114
Figura 4.43. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Fe.	115
Figura 4.44. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Mg.	115
Figura 4.45. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Mg.	116
Figura 4.46. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Mn.	117
Figura 4.47. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Mn.	117

Figura 4.48. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Ni.	118
Figura 4.49. - Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Ni.	118
Figura 4.50. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Pb.	119
Figura 4.51. - Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Pb.	120
Figura 4.52. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% V.	121
Figura 4.53. - Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% V.	121
Figura 4.54. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura bimetálica 4%Fe+4%V e sistemas não catalítico e catalíticos componentes.	122
Figura 4.55. - Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Fe+4%V.	123
Figura 4.56. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura bimetálica 4%Ba+4%Pb e sistemas não catalítico e catalíticos componentes.	123
Figura 4.57. - Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Pb.	124
Figura 4.58. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura bimetálica 4%Ba+4%Fe e sistemas não catalítico e catalíticos componentes.	125
Figura 4.59. - Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Fe.	125
Figura 4.60. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Mn e sistemas não catalítico e catalíticos componentes.	126

Figura 4.61. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Mn	126
Figura 4.62. – Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Cu+4%V e sistemas não catalítico e catalíticos componentes.	127
Figura 4.63. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Cu+4%V.	128
Figura 4.64. – Ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais para a reacção não catalítica a 400°C.	134
Figura 4.65. – Ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais para a reacção não catalítica a 700°C.	134
Figura 4.66. – Ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais para a reacção catalisada por Ba a 400°C.	139
Figura 4.67. – Ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais para a reacção catalisada por Ba a 700°C.	139
Figura 4.68. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão comercial e carvão obtido a partir de resíduos.	141
Figura 4.69. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão obtido a partir de resíduos.	141
Figura 5.1. - Adsorção de N ₂ O (mistura de 0.5% em Argon) para vários sistemas catalíticos e não catalítico, a diferentes temperaturas.	149
Figura 5.2. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	150
Figura 5.3. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Co, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	151
Figura 5.4. – Curva de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	152
Figura 5.5. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ba, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	152

Figura 5.6. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Co, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	153
Figura 5.7. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Cu, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	153
Figura 5.8. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Fe, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	154
Figura 5.9. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Mg, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	154
Figura 5.10. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Mn, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	155
Figura 5.11. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ni, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	155
Figura 5.12. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	156
Figura 5.13. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%V, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	156
Figura 5.14 - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Mn e sistemas com 4%Ba, 4%Mn e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	158
Figura 5.15.- Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Pb e sistemas com 4%Ba, 4%Pb e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	158
Figura 5.16.- Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Co+4%Pb e sistemas com 4%Co, 4%Pb e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	159
Figura 5.17. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Pb+4%Fe e sistemas com 4%Pb, 4%Fe e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	159
Figura 5.18- Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Fe e sistemas com 4%Ba, 4%Fe e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	160

- Figura 5.19.** - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Ba usando Argon+0.5%N₂O. 161
- Figura 5.20.** - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Co usando Argon+0.5%N₂O. 162
- Figura 5.21.** - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Cu usando Argon+0.5%N₂O. 163
- Figura 5.22.** - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Fe usando Argon+0.5%N₂O. 163
- Figura 5.23.** - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Mg usando Argon+0.5%N₂O. 164
- Figura 5.24.** - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Mn usando Argon+0.5%N₂O. 165
- Figura 5.25.** - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Ni usando Argon+0.5%N₂O. 165
- Figura 5.26.** - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Pb usando Argon+0.5%N₂O. 166
- Figura 5.27.** - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%V usando Argon+0.5%N₂O. 167
- Figura 5.28.** - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Mn usando Argon+0.5%N₂O. 167
- Figura 5.29.** - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Pb usando Argon+0.5%N₂O. 168

Figura 5.30. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Co+4%Pb usando Argon+0.5%N ₂ O.	169
Figura 5.31. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%Pb usando Argon+0.5%N ₂ O.	169
Figura 5.32. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Fe usando Argon+0.5%N ₂ O.	170
Figura 5.33. - Conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão sem catalisador.	172
Figura 5.34. - Produtos da reacção provenientes da conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para a amostra sem catalisador.	172
Figura 5.35. - Conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Ba.	173
Figura 5.36. - Produtos da reacção provenientes da conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Ba.	174
Figura 5.37. - Conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Co.	174
Figura 5.38. - Produtos da reacção provenientes da conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Co	175
Figura 5.39. - Conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Cu.	175
Figura 5.40. - Produtos da reacção provenientes da conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Cu.	176
Figura 5.41. - Conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Fe.	176
Figura 5.42. - Produtos da reacção provenientes da conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Fe.	177
Figura 5.43. - Conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Mg.	177
Figura 5.44. - Produtos da reacção provenientes da conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Mg.	178
Figura 5.45. - Conversão de N ₂ O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Mn.	178

Figura 5.46. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Mn.	179
Figura 5.47. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Ni.	179
Figura 5.48. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Ni.	180
Figura 5.49. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Pb.	180
Figura 5.50. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Pb.	181
Figura 5.51. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%V.	181
Figura 5.52. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%V.	182
Figura 5.53. – Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Mn e sistemas não catalítico, com 4%Ba e 4%Mn.	182
Figura 5.54. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Mn.	183
Figura 5.55. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Pb e sistemas não catalítico, com 4%Ba e 4%Pb.	183
Figura 5.56. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Pb.	184
Figura 5.57. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Co+4%Pb e sistemas não catalítico, com 4%Co e 4%Pb.	184
Figura 5.58. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Co+4%Pb.	185
Figura 5.59. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Fe+4%Pb e sistemas não catalítico, com 4%Fe e 4%Pb.	185

Figura 5.60. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Fe+4%Pb.	186
Figura 5.61. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Fe e sistemas não catalítico, com 4%Fe e 4%Ba.	186
Figura 5.62. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Fe+4%Ba.	187
Figura 5.63. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão comercial e carvão obtido a partir de resíduos.	190
Figura 5.64. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão obtido a partir de resíduos.	190
Figura 6.1. - Adsorção de CO_2 para vários sistemas catalíticos e não catalítico, a diferentes temperaturas.	197
Figura 6.2. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando CO_2 .	198
Figura 6.3. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Ni, usando CO_2 .	199
Figura 6.4. – Curva de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando CO_2 .	200
Figura 6.5. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ba, usando CO_2 .	200
Figura 6.6. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Co, usando CO_2 .	201
Figura 6.7. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Cu, usando CO_2 .	201
Figura 6.8. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Fe, usando CO_2 .	202
Figura 6.9. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Mg, usando CO_2 .	202
Figura 6.10. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Mn, usando CO_2 .	203

Figura 6.11. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ni, usando CO ₂ .	203
Figura 6.12. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Pb, usando CO ₂ .	204
Figura 6.13. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%V, usando CO ₂ .	204
Figura 6.14. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Cu+4%V e sistemas com 4%Cu, 4%V e não catalítico, em CO ₂ .	206
Figura 6.15. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Mg+4%V e sistemas com 4%Mg, 4%V e não catalítico, em CO ₂ .	207
Figura 6.16. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Fe+4%V e sistemas com 4%Fe, 4%V e não catalítico, em CO ₂ .	207
Figura 6.17. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Fe e sistemas com 4%Ba, 4%Fe e não catalítico, em CO ₂ .	208
Figura 6.18. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%V e sistemas com 4%Ba, 4%V e não catalítico, em CO ₂ .	208
Figura 6.19. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Ba usando CO ₂ .	210
Figura 6.20. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Co usando CO ₂ .	211
Figura 6.21. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Cu usando CO ₂ .	212
Figura 6.22. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Fe usando CO ₂ .	212
Figura 6.23. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Mg usando CO ₂ .	213
Figura 6.24. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Mn usando CO ₂ .	213
Figura 6.25. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Ni usando CO ₂ .	214
Figura 6.26. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%Pb usando CO ₂ .	214
Figura 6.27. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com 4%V usando CO ₂ .	215

Figura 6.28. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Cu+4%V usando CO ₂ .	216
Figura 6.29. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Mg+4%V usando CO ₂ .	216
Figura 6.30. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%V usando CO ₂ .	217
Figura 6.31. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Fe usando CO ₂ .	217
Figura 6.32. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X <i>in situ</i> da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%V usando CO ₂ .	218
Figura 6.33. - Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão sem catalisador.	221
Figura 6.34. - Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra sem catalisador.	222
Figura 6.35. - Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Ba.	222
Figura 6.36. - Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Ba.	223
Figura 6.37. - Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Co.	223
Figura 6.38. - Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Co.	224
Figura 6.39. - Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Cu.	224
Figura 6.40. - Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Cu.	225
Figura 6.41. - Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Fe.	225
Figura 6.42. - Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Fe.	226

Figura 6.43. - Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Mg.	226
Figura 6.44. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Mg.	227
Figura 6.45. - Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Mn.	227
Figura 6.46. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Mn.	228
Figura 6.47. - Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Ni.	228
Figura 6.48. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Ni.	229
Figura 6.49. - Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Pb.	229
Figura 6.50. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Pb.	230
Figura 6.51. - Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% V.	230
Figura 6.52. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% V.	231
Figura 6.53. – Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Cu+4% V e sistemas não catalítico, com 4% Cu e 4% V.	231
Figura 6.54. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Cu+4% V.	232
Figura 6.55. – Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Mg+4% V e sistemas não catalítico, com 4% Mg e 4% V.	232
Figura 6.56. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Mg+4% V.	233
Figura 6.57. – Conversão de CO ₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Fe+4% V e sistemas não catalítico, com 4% Fe e 4% V.	233

- Figura 6.58.** – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO_2 em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Fe+4%V. 234
- Figura 6.59.** – Conversão de CO_2 em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Fe e sistemas não catalítico, com 4%Ba e 4%Fe. 234
- Figura 6.60.** – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO_2 em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Fe. 235
- Figura 6.61.** – Conversão de CO_2 em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%V e sistemas não catalítico, com 4%Ba e 4%V. 235
- Figura 6.62.** – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO_2 em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%V. 236
- Figura 6.63.** - Conversão de CO_2 em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão comercial e carvão obtido a partir de resíduos. 238
- Figura 6.64.** – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO_2 em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão obtido a partir de resíduos. 238
- Figura 7.1.** – Quantidades de SO_2 adsorvidas a várias temperaturas, para vários sistemas catalíticos e sem catalisador. 244
- Figura 7.2.** – Quantidades de SO_2 adsorvidas a várias temperaturas, para várias misturas binárias. 245
- Figura 7.3.** – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C , para a amostra de carvão sem catalisador, usando várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor. 245
- Figura 7.4.** – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Ba, usando várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor. 246
- Figura 7.5.** – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Co, usando várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor. 246

Figura 7.6. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Cu, usando várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	247
Figura 7.7. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Fe, usando várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	247
Figura 7.8. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Mg, com várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	248
Figura 7.9. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Mn, usando várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	248
Figura 7.10. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Ni, usando várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	249
Figura 7.11. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Pb, usando várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	249
Figura 7.12. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%V, usando várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	250
Figura 7.13. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4%Fe, usando várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	250
Figura 7.14. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4%Ni, usando várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	251
Figura 7.15. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4%V, usando várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	251
Figura 7.16. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Fe+4%V, usando várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	252

- Figura 7.17.** – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Ni+4%V, usando várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor. 252
- Figura 7.18.** - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO₂ ao longo da temperatura, para o carvão sem catalisador, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C. 254
- Figura 7.19.** - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO ao longo da temperatura, para o carvão sem catalisador, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C. 254
- Figura 7.20.** - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de SO₂ ao longo da temperatura, para o carvão sem catalisador, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C. 255
- Figura 7.21.** - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO₂ ao longo da temperatura, para o carvão impregnado com V, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C. 256
- Figura 7.22.** - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO ao longo da temperatura, para o carvão impregnado com V, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C. 256
- Figura 7.23.** - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de SO₂ ao longo da temperatura, para o carvão impregnado com V, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C. 257
- Figura A.1.** - Curvas de optimização da conversão de NO, com 20 mg de amostra de carvão impregnado com 4%Co, fazendo variar o caudal do gás reagente (He+0.5%NO). 302
- Figura A.2.** - Curvas de optimização da conversão de NO, usando um caudal de 3.3 cm³/s do gás reagente (He+0.5%NO) e 20 mg amostra de carvão impregnado com 4%Co, a várias velocidades de aquecimento. 302
- Figura A.3.** - TPR a 2°C/min, usando um caudal de 3.3 cm³/s de gás reagente (He+0.5%NO), fazendo variar a massa de carvão impregnado com 4%Co. 303
- Figura A.4.** – Variação da conversão de NO, em função do caudal, mantendo constante o tempo de contacto. 303

Figura D.1. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Ba, usando a mistura Argon+0.5%NO.	333
Figura D.2. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Cu, usando a mistura Argon+0.5%NO.	333
Figura D.3. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Fe, usando a mistura Argon+0.5%NO.	334
Figura D.4. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Mg, usando a mistura Argon+0.5%NO.	334
Figura D.5. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Mn, usando a mistura Argon+0.5%NO.	335
Figura D.6. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Ni, usando a mistura Argon+0.5%NO.	335
Figura D.7. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%NO.	336
Figura D.8. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%V, usando a mistura Argon+0.5%NO.	336
Figura D.9. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Fe+4%V, usando a mistura Argon+0.5%NO.	337
Figura D.10. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%NO.	337
Figura D.11. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Fe+4%Ba, usando a mistura Argon+0.5%NO.	338
Figura D.12. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Mn, usando a mistura Argon+0.5%NO.	338
Figura D.13. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%V+4%Cu, usando a mistura Argon+0.5%NO.	339
Figura D.14. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Ba, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	339
Figura D.15. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Cu, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	340

Figura D.16. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Fe, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	340
Figura D.17. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Mg, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	341
Figura D.18. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Mn, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	341
Figura D.19. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Ni, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	342
Figura D.20. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	342
Figura D.21. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%V, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	343
Figura D.22. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Mn, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	343
Figura D.23. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Fe, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	344
Figura D.24. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	344
Figura D.25. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Co+4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	345
Figura D.26. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Pb+4%Fe, usando a mistura Argon+0.5%N ₂ O.	345
Figura D.27. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Ba, usando CO ₂ .	346
Figura D.28. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Co, usando CO ₂ .	346
Figura D.29. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Cu, usando CO ₂ .	347
Figura D.30. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Fe, usando CO ₂ .	347

Figura D.31. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Mg, usando CO ₂ .	348
Figura D.32. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Mn, usando CO ₂ .	348
Figura D.33. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Pb, usando CO ₂ .	349
Figura D.34. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%V, usando CO ₂ .	349
Figura D.35. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Cu+4% V, usando CO ₂ .	350
Figura D.36. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Mg+4% V, usando CO ₂ .	350
Figura D.37. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Fe+4% V, usando CO ₂ .	351
Figura D.38. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Fe, usando CO ₂ .	351
Figura D.39. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4% V, usando CO ₂ .	352
 Figura E.1. - Curvas de Arrhenius para as amostras de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com vários catalisadores, usando Argon+0.5%NO.	 353
Figura E.2. - Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com várias misturas binárias (com efeito sinérgico), usando Argon+0.5%NO.	353
Figura E.3. - Curvas de Arrhenius para as amostras de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com vários catalisadores, usando Argon+0.5%N ₂ O.	354
Figura E.4. - Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com várias misturas binárias (com efeito sinérgico), usando Argon+0.5%N ₂ O.	354
Figura E.5. - Curvas de Arrhenius para as amostras de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com vários catalisadores, usando CO ₂ .	355

Figura E.6. - Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com várias misturas binárias (com efeito sinérgico), usando CO ₂ .	355
Figura F.1. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão sem catalisador, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	357
Figura F.2. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Ba, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	357
Figura F.3. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Co, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	358
Figura F.4. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Cu, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	358
Figura F.5. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Fe, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	359
Figura F.6. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Mg, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	359
Figura F.7. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Mn, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	360
Figura F.8. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Ni, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	360
Figura F.9. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Pb, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	361
Figura F.10. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%V, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	361
Figura F.11. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4%Fe, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	362
Figura F.12. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4%Ni, a várias concentrações de SO ₂ à entrada do reactor.	362

- Figura F.13.** – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4% V, a várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor. 363
- Figura F.14.** – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Fe+4% V, a várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor. 363
- Figura F.15.** – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Ni+4% V, a várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor. 364

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características dos sais precursores utilizados na impregnação das amostras de carvão activado.	19
Tabela 2.2 – Misturas binárias e respectivas composições (peso de metal/peso de suporte).	20
Tabela 2.3 – Características dos gases usados.	21
Tabela 3.1. – Resultados obtidos para a caracterização das amostras de carvão comercial original impregnado com catalisadores ou misturas binárias por adsorção de N ₂ a 77K.	36
Tabela 3.2 – Identificação dos picos obtidos às várias temperaturas por desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial MERCK.	42
Tabela 3.3 – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte das amostras impregnadas com vários catalisadores.	48
Tabela 3.4 – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Ba+4%Mn.	50
Tabela 3.5 – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Ba+4%V.	51
Tabela 3.6. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Cu+4%V.	52
Tabela 3.7. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Ba+4%Pb.	53
Tabela 3.8. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Pb+4%Co.	54
Tabela 3.9. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Mg+4%V.	55

Tabela 3.10. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Pb+4%Fe.	56
Tabela 3.11. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Fe+4%V.	57
Tabela 3.12. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Ba+4%Fe.	58
Tabela 3.13. – Fases detectadas por difracção de raios X <i>in situ</i> em atmosfera inerte.	71
Tabela 3.14. – Resultados obtidos para a caracterização das várias amostras de carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêsego, por adsorção de N ₂ a 77K.	73
Tabela 3.15. Identificação dos picos obtidos às várias temperaturas, por desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêsego.	76
Tabela 4.1. – Fases detectadas por difracção de raios X <i>in situ</i> em Argon+0.5%NO para as amostras impregnadas com vários catalisadores.	107
Tabela 4.2. - Valores de adsorção de NO para o carvão comercial e o carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêsego, a diferentes temperaturas.	140
Tabela 5.1. – Fases detectadas por difracção de raios X <i>in situ</i> em Argon+0.5%N ₂ O para as amostras impregnadas com vários catalisadores.	171
Tabela 5.2. - Valores de adsorção de N ₂ O para o carvão comercial e o carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêsego, a diferentes temperaturas.	189
Tabela 6.1. – Fases detectadas por difracção de raios X <i>in situ</i> em CO ₂ para as amostras impregnadas com vários catalisadores.	219
Tabela 6.2. - Valores de adsorção de CO ₂ para o carvão comercial e o carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêsego, a diferentes temperaturas.	237

Tabela 7.1. - Identificação dos picos obtidos às várias temperaturas, por desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial sem catalisador, com SO ₂ adsorvido a 20°C durante duas horas.	255
Tabela 7.2. - Identificação dos picos obtidos às várias temperaturas, por desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial impregnado com V, com SO ₂ adsorvido a 20°C durante duas horas.	257
Tabela 7.3. – Quantidades de SO ₂ adsorvidas a várias temperaturas, para as amostras de carvão comercial e carvão obtido a partir de resíduos.	259
Tabela B.1. – Pontos de fusão das fases presentes em condições reaccionais, detectadas pelos ensaios de difracção de raios X <i>in situ</i> .	305
Tabela C.1. - Valores obtidos para a desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial MERCK (Capítulo 3).	307
Tabela C.2. - Valores obtidos para a desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão obtido a partir de caroços de pêssago (Capítulo 3).	307
Tabela C.3. - Valores obtidos pela desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial sem catalisador, com SO ₂ adsorvido a 20°C durante duas horas (Capítulo 7).	308
Tabela C.4. - Valores obtidos pela desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial impregnado com V, com SO ₂ adsorvido a 20°C durante duas horas (Capítulo 7).	308
Tabela C.5. - Valores obtidos de adsorção de NO (mistura de 0.5% em Argon) no carvão MERCK, para vários sistemas catalíticos, a diferentes temperaturas.	309
Tabela C.6. - Valores obtidos de adsorção de NO (mistura de 0.5% em Argon) para misturas binárias de catalisadores, a 20°C.	309
Tabela C.7. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão, a diferentes temperaturas, para alguns sistemas catalíticos e não catalítico, usando a mistura de Argon+0.5% NO.	310
Tabela C.8. - Energias de activação (E _a) e factores pré-exponenciais (A), obtidos a partir das curvas de Arrhenius, para os vários sistemas catalíticos, usando a mistura Argon+0.5% NO.	310
Tabela C.9. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão impregnado misturas binárias de catalisadores, a 450°C, usando a mistura de Argon+0.5% NO.	311

Tabela C.10. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão impregnado misturas binárias de catalisadores, a 800°C, usando a mistura de Argon+0.5%NO.	312
Tabela C.11. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão a diferentes temperaturas, para os sistemas bimetalicos com efeito sinérgico, usando a mistura de Argon+0.5%NO.	313
Tabela C.12. - Energias de activação (Ea) e factores pré-exponenciais (A) obtidos a partir das curvas de Arrhenius para os sistemas bimetalicos usando a mistura Argon+0.5% NO.	313
Tabela C.13. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias, a 400°C, fazendo variar a concentração de NO.	313
Tabela C.14. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias com efeito sinérgico a 800°C, fazendo variar a concentração de NO.	314
Tabela C.15. – Ordens de reacção (n) e constantes cinéticas (k) aparentes obtidas para os vários sistemas catalíticos e misturas binárias, a 450°C e a 800°C, em NO	314
Tabela C.16. – Valores obtidos para parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais, para a reacção não catalítica, a 400°C e 700°C.	315
Tabela C.17. – Valores obtidos para os parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais, para a reacção catalisada por Bário, a 400°C e 700°C.	315
Tabela C.18. - Valores obtidos de adsorção de N ₂ O (mistura de 0.5% em Argon) no carvão MERCK, para vários sistemas catalíticos, a diferentes temperaturas.	316
Tabela C.19. - Valores obtidos de adsorção de N ₂ O (mistura de 0.5% em Argon) para misturas binárias de catalisadores, a 20°C.	316
Tabela C.20. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão, a diferentes temperaturas, para alguns sistemas catalíticos e não catalítico, usando a mistura de Argon+0.5%N ₂ O.	317
Tabela C.21. - Energias de activação (Ea) e factores pré-exponenciais (A), para os vários sistemas catalíticos, usando a mistura Argon+0.5% N ₂ O.	317
Tabela C.22. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão impregnado com misturas binárias de catalisadores, a 400°C, usando a mistura de Argon+0.5%N ₂ O.	318

Tabela C.23. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão impregnado com misturas binárias de catalisadores, a 650°C, usando a mistura de Argon+0.5% N ₂ O.	319
Tabela C.24. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão a diferentes temperaturas, para os sistemas bimetálicos, usando a mistura de Argon+0.5% N ₂ O.	320
Tabela C.25. - Energias de activação (E _a) e factores pré-exponenciais (A), para os vários sistemas bimetálicos, usando a mistura Argon+0.5% N ₂ O.	320
Tabela C.26. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias com efeito sinérgico a 300°C, fazendo variar a concentração de N ₂ O.	320
Tabela C.27. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias com efeito sinérgico a 500°C, fazendo variar a concentração de N ₂ O.	321
Tabela C.28. – Ordens de reacção (n) e constantes cinéticas (k) aparentes obtidas para os vários sistemas catalíticos e misturas binárias com efeito sinérgico, a 300°C e a 500°C, em N ₂ O	321
Tabela C.29. - Valores obtidos de adsorção de CO ₂ no carvão MERCK, para vários sistemas catalíticos, a diferentes temperaturas.	322
Tabela C.30. - Valores obtidos de adsorção de CO ₂ para misturas binárias de catalisadores, a 20°C.	322
Tabela C.31. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão, a diferentes temperaturas, para alguns sistemas catalíticos e não catalítico, usando CO ₂ .	323
Tabela C.32. - Energias de activação (E _a) e factores pré-exponenciais (A), obtidos a partir das curvas de Arrhenius, para os vários sistemas catalíticos, usando CO ₂	323
Tabela C.33. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão a 600°C, em CO ₂ , para misturas binárias de catalisadores.	324
Tabela C.34. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão a 900°C, em CO ₂ , para misturas binárias de catalisadores.	325
Tabela C.35. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão, a diferentes temperaturas, para alguns sistemas bimetálicos, usando a CO ₂ .	326
Tabela C.36. - Energias de activação (E _a) e factores pré-exponenciais (A), para os vários sistemas bimetálicos, em CO ₂ .	326

Tabela C.37. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias com efeito sinérgico a 600°C, fazendo variar a concentração de CO ₂ .	326
Tabela C.38. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias com efeito sinérgico a 900°C, fazendo variar a concentração de CO ₂ .	327
Tabela C.39. – Ordens de reacção (n) e constantes cinéticas (k) aparentes obtidas para os vários sistemas catalíticos e misturas binárias, a 600°C e a 900°C, em CO ₂ .	327
Tabela C.40. – Quantidade de SO ₂ adsorvidas à temperatura de 20°C durante duas horas, para os vários sistemas catalíticos e misturas binárias.	328
Tabela C.41. – Quantidades de SO ₂ adsorvidas a várias temperaturas, para vários sistemas catalíticos e sem catalisador.	329
Tabela C.42. – Quantidades de SO ₂ adsorvidas a várias temperaturas, para várias misturas binárias.	329
Tabela C.43. – Velocidades iniciais de adsorção de SO ₂ , para várias concentrações iniciais deste, a 20°C, para vários catalisadores e misturas binárias.	329
Tabela C.44. – Velocidades iniciais de adsorção de SO ₂ , para várias concentrações iniciais deste, a 50°C, para vários catalisadores e misturas binárias.	330
Tabela C.45. – Velocidades iniciais de adsorção de SO ₂ , para várias concentrações iniciais deste, a 100°C, para vários catalisadores e misturas binárias.	330
Tabela C.46. – Velocidades iniciais de adsorção de SO ₂ , para várias concentrações iniciais deste, a 130°C, para vários catalisadores e misturas binárias.	331
Tabela C.47. – Velocidades iniciais de adsorção de SO ₂ , para várias concentrações iniciais deste, a 150°C, para vários catalisadores e misturas binárias.	331
Tabela C.48. – Ordens de reacção obtidas para a adsorção de SO ₂ , a várias temperaturas, para vários catalisadores e misturas binárias.	332

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1. CATÁLISE AMBIENTAL

A qualidade ambiental é uma preocupação mundial. À medida que a população do nosso planeta continua a crescer a uma velocidade alarmante, o consumo de energia tem aumentado devido à expansão da actividade e mobilidade humanas. Embora se procure recorrer a energias renováveis como a energia solar, eólica, hidráulica e geotérmica, a sua contribuição é ainda muito pequena, havendo dificuldades na comercialização das mesmas, devido a problemas de segurança, custo, estabilidade, limitação técnica e flutuação sazonal [1]. A maior parte da energia usada ainda provém dos combustíveis fósseis, como o carvão, petróleo e gás natural [1-4]. A combustão destes combustíveis fósseis, em grandes quantidades, origina poluentes e resíduos sólidos tais como NO_x , SO_2 , N_2O , CO_2 , entre outros, que deterioram a qualidade do ar e da água.

A solução deste problema não é simples, pois a poluição não tem fronteiras. Os poluentes emitidos por um país podem causar dano substancial nos habitantes e indústrias de outros países vizinhos. Os óxidos de enxofre (SO_x) e de azoto (NO_x) e outros poluentes semelhantes, provenientes de fontes de combustão, podem causar graves problemas de poluição do ar em várias partes do mundo. Embora o enxofre e o azoto sejam necessários à vida das plantas e animais, o facto de estarem em excesso pode trazer consequências desastrosas à saúde humana e animal, pois contribuem para a formação da chuva ácida. Esta tem causado a morte de muitas espécies aquáticas, destruído muitas florestas e solos e originado muitos prejuízos na agricultura e na pesca.

Outra fonte poluente são os automóveis, camiões e transportes aéreos, dos quais a sociedade dos nossos dias é grandemente dependente para o transporte eficiente de pessoas e produtos. A maioria dos veículos é movida a combustíveis como gasolina e diesel. Estes libertam NO_x , hidrocarbonetos e CO. As emissões de NO_x são nocivas por si só, mas também porque entram em reacções fotoquímicas, dando origem a poluentes secundários, como ozono, NO_2 e

nitratos. Estes poluentes do ar (primários e secundários) provocam problemas de saúde crónicos, a nível respiratório, podendo causar cancro pulmonar. Por outro lado, muitas destas emissões são consideradas cancerígenas. Existem também as fontes estacionárias, como as plantas de produção de energia, que dão origem à maior parte de SO_x e NO_x emitidos no mundo.

Os níveis de CO_2 têm vindo a aumentar na atmosfera a cada ano que passa, devido à combustão de combustíveis fósseis e à desflorestação. O CO_2 contribui para o aumento do efeito de estufa, provocando alterações de clima. Também o N_2O , outrora considerado inofensivo e não poluente, provoca aumento do efeito de estufa. Este gás tem um tempo de vida muito longo, em comparação com outro tipo de poluentes, possuindo um efeito de longa duração na destruição da camada de ozono.

De acordo com o que foi referido, não é pois de admirar que a solução para os problemas ambientais seja actualmente uma preocupação constante a nível internacional. O controle de NO_x , SO_x e também de CO_2 é uma das maiores prioridades. Tal reflecte-se nos limites restritos de certos países, relativamente às emissões destes gases. Os limites aceitáveis são cada vez mais baixos, obrigando à utilização de novas tecnologias. A necessidade de controlar os níveis destas emissões obriga ao desenvolvimento e comercialização de novas tecnologias ambientais. A catálise ambiental terá assim um papel fundamental no futuro.

Existem duas vias para se obedecer aos níveis permitidos [1, 5]:

- 1) desenvolvimento de processos mais eficientes e selectivos que produzam estes poluentes em concentrações mais baixas;
- 2) desenvolvimento de sistemas de remoção mais eficientes.

Citando John Armor [6]: *“Neste momento as soluções óbvias já foram experimentadas; é agora altura de se tentarem soluções mais elaboradas e criativas, nas quais a catálise terá um papel muito importante no futuro”*. Pretende-se baixar as emissões dos poluentes, a par com a utilização de novos catalisadores .

1.2. CARVÃO ACTIVADO

O carvão activado é um material de carbono com uma elevada porosidade, podendo ser preparado a partir de vários precursores (carvão mineral, madeira e vários resíduos), que serão sujeitos a um processo de activação física ou química. A porosidade e a elevada área específica deste material conferem-lhe uma grande capacidade de adsorção, difícil de obter com outro tipo de materiais [7, 8].



Figura 1.1. – Representação esquemática da microestrutura de um carvão activado [9].

A Figura 1.1 representa esquematicamente a estrutura do carvão activado, como é actualmente aceite, a qual é constituída por cristalitas formadas por planos grafíticos paralelos, dispostas aleatoriamente, resultando numa orientação verdadeiramente desordenada, assemelhando-se a folhas de papel amarruchado. Os espaços entre os planos grafíticos que compõem as cristalitas constituem a estrutura microporosa, exibindo elevada superfície interna, à qual se devem as suas notáveis propriedades adsorventes. A estrutura porosa depende do precursor, do método de activação usado e da extensão da activação [10-17]. Por essa razão o volume total de poros, a fracção relativa de cada grupo de poros e a área específica podem variar de carvão para carvão. A reactividade de um carvão depende da sua área específica, volume poroso e distribuição do tamanho de poros [18, 19].

1.2.1. PREPARAÇÃO DE CARVÃO ACTIVADO

A utilização de carvão activado é tão antiga que já papiros egípcios, datados de 1550 a.C., descrevem o seu uso sob a forma de madeira carbonizada – charcoal [20]. Até ao Séc. XVIII usaram-se outros tipos de carvão, derivados de madeira e de ossos de animais. Este último tipo de carvão (carvão animal) foi muito usado para descolorar o sumo da cana de açúcar, no processo industrial de fabrico de açúcar [1, 20]. Surgiram então vários métodos de obtenção de carvões vegetais para processos de descoloração, que foram patenteados no Reino Unido. Em pouco tempo chegou-se à produção industrial de carvões activados, patenteada em 1909, que consistia no aquecimento de carvão de madeira com vapor e dióxido de carbono. Alguns anos mais tarde foi a vez da Norit e da Bayer iniciarem a activação industrial por vapor e a activação química com cloreto de zinco. Vários outros processos de activação surgiram desde então, a avaliar pelas 1500 patentes existentes actualmente em todo o mundo [20].

Uma larga gama de precursores podem ser usados para a obtenção de carvão, que pode ser posteriormente activado ou não (neste caso dando origem ao carbonizado). Vários autores têm produzido carvão a partir de caroços de azeitona [11, 21-27], pêssego [22, 26, 28], cereja [10, 26, 29], uva [10, 26] e alperce [10, 26, 30, 31], cascas de côco [26, 32-35], de amêndoa [10, 15, 22, 26, 36, 37], de amendoim e de nozes [26], pneus usados [38], lenhite [36, 39, 40], antracite [37, 41], entre outros. Quase todos estes materiais são pouco dispendiosos e provêm de desperdícios industriais tornando a sua utilização extremamente atractiva.

O processo de activação de um carvão tem como objectivo aumentar a sua porosidade [42]. Embora a activação se possa fazer por diferentes vias, existem dois processos principais que são usados actualmente pela indústria, os quais estão esquematizados na Figura 1.2: activação física (ou térmica) e activação química.

A activação física divide-se em: carbonização em atmosfera inerte (pirólise) e activação com um gás, obtendo-se um rendimento baixo. A activação química dá-se a temperatura inferior e obtêm-se maior rendimento em carvão activado. A activação química pode ser feita com ácido fosfórico [8, 24, 43], hidróxido de potássio [16, 37, 41, 44, 45] ou cloreto de zinco [13, 46].

Na activação física, o precursor carbonizado reage a temperatura elevada (geralmente acima de 800°C) com um agente oxidante, como vapor de água [15, 23, 25, 33, 36, 37, 45, 47, 48], dióxido de carbono [15-17, 21, 25, 30, 36, 46, 48-52], ar [48], entre outros.

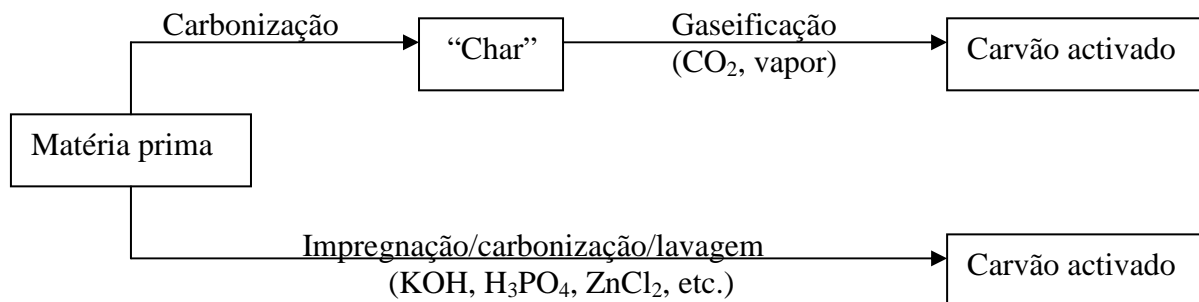


Figura 1.2 – Esquema ilustrativo dos dois métodos de activação do carvão [9, 20].

Uma vez que a activação física é feita normalmente em dois passos, a carbonização ou pirólise do material carbonáceo, envolve a produção de uma estrutura porosa rudimentar (carbonizado). Normalmente as condições de carbonização, tais como temperatura final e tempo de residência, embora tenham influência no rendimento do processo, não influenciam grandemente a estrutura porosa do carbonizado [20]. Este tem uma baixa capacidade adsorvente, que tem que ser melhorada através de activação por gaseificação parcial com vapor de água, dióxido de carbono ou uma mistura de ambos. Este processo remove alguns átomos de carbono, alargando o tamanho dos microporos e o seu volume, uma vez que os microporos formados durante a carbonização em atmosfera inerte são normalmente demasiado pequenos para poderem adsorver as moléculas de gás [46]. À medida que o processo activação decorre, há um aumento do tamanho dos poros, provocando um aumento da área superficial do carvão. Se a conversão aumenta demasiado, as paredes do poro começam a ser destruídas e o número total de poros diminui, obtendo-se carvões com áreas específicas menores.

Neste trabalho prepararam-se algumas amostras de carvão activado a partir de caroços de pêssogo, por activação física com dióxido de carbono, de modo que apenas se fará referência a este gás. O dióxido de carbono é um oxidante moderado e a gaseificação ocorre entre 800°C e 950°C [11, 25, 28, 53-55]. No início do processo de activação, a gaseificação provoca um aumento no tamanho dos poros parcialmente bloqueados do carbonizado, originando um aumento do volume de microporos. Segundo Rodríguez-Reinoso *et al.* [20, 25, 53] a activação com o dióxido de carbono conduz ao desenvolvimento de uma microporosidade mais estreita e à formação de um maior número de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão (em comparação com a activação com vapor de água).

1.2.2. ESTRUTURA POROSA

Conforme atrás referido, dependendo da sua preparação, os carvões activados possuem micro, meso e macroporos (Figura 1.3). A classificação da IUPAC é baseada na largura dos poros - distância entre as paredes (em poros do tipo fenda), ou pelo diâmetro (em poros cilíndricos) [56]. Esta classificação tem a ver com as diferenças de comportamento entre as moléculas que adsorvem nos poros. Os **microporos** (tamanho inferior a 2 nm) ocupam pelo menos 90% da área superficial total, todavia tanto os **mesoporos** (entre 2 a 50 nm) como os **macroporos** (tamanho superior a 50 nm) desempenham um papel de suma importância nos processos de adsorção, sendo poros de emissão e transporte [9, 13, 14, 24, 57].

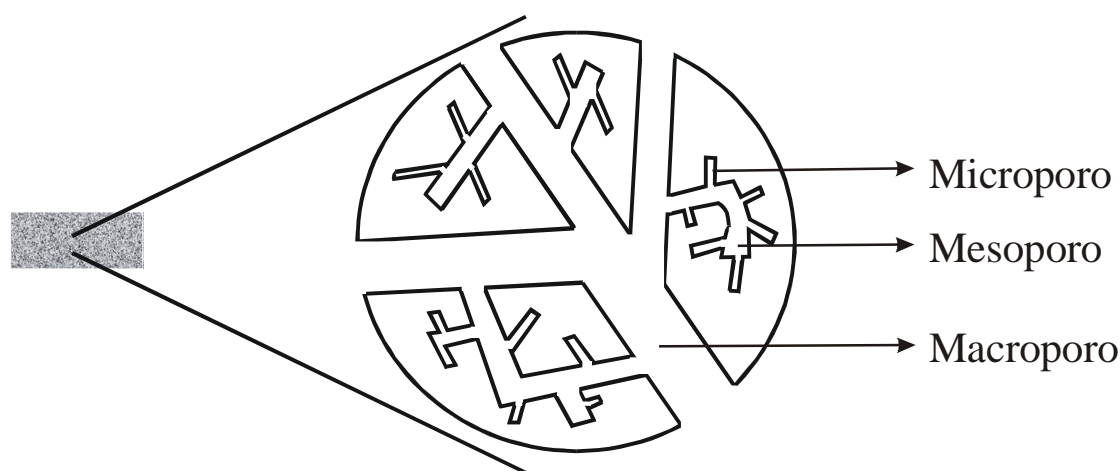


Figura 1.3. – Representação esquemática de um grão de carvão activado [9].

A caracterização da porosidade de um carvão activado não é fácil, uma vez que não existe uma técnica única para caracterizar todo o tipo de poros. Os meso e os macroporos podem ser caracterizados por adsorção de gases, microscopia electrónica de transmissão, porosimetria de mercúrio, entre outros [56, 58]. Os microporos por seu lado podem ser classificados por técnicas de adsorção de gases. Existem outras técnicas mais recentes, consideradas complementares e de importância relativa como a calorimetria de imersão, a dispersão de raios X de pequenos ângulos de incidência (SAXD), microscopia electrónica de transmissão (TEM), entre outras [13, 59, 60].

Nos últimos anos, o interesse em carvões activados têm-se focado na caracterização da sua estrutura microporosa, uma vez que esta é complexa e controversa. A interpretação dos dados de adsorção torna-se difícil devido à complexa e desorganizada estrutura dos carvões

microporosos, onde as dimensões dos poros são da mesma ordem de grandeza das dimensões das moléculas adsorventes [53, 61].

De uma forma geral, a adsorção de CO₂ a 273 K permite a determinação do volume de microporos de menores dimensões, ao passo que a adsorção de N₂ a 77 K permite determinar o volume total de microporos [14]. Um carvão activado origina isotérmicas de adsorção do tipo I. Quando ocorrem histereses com dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos, durante uma extensa gama de valores, está-se perante poros estreitos, em forma de fenda. Num sólido microporoso com isotérmica do tipo I, com frequência a histerese estende-se até baixas pressões. Este fenómeno está associado à expansão de estruturas porosas pouco rígidas, à adsorção de moléculas de tamanho próximo da largura dos poros ou a uma adsorção irreversível [56, 62].

1.2.3. QUÍMICA SUPERFICIAL

Os carvões activados possuem átomos de oxigénio, azoto, hidrogénio, cloro e enxofre na sua estrutura, cuja origem pode estar associada ao precursor usado, ao método de activação ou ser introduzidos por pós-tratamento [11, 13, 14, 23, 28]. Os grupos superficiais contendo oxigénio são os mais importantes quanto às características superficiais e capacidade de adsorção, havendo na literatura muitos trabalhos no sentido de os identificar e quantificar [9, 14, 63-65].

Os átomos de carbono insaturados, existentes na borda dos planos basais das cristalites, estão associados a elevadas concentrações de electrões desemparelhados que desempenham um papel muito importante na quimissorção. Como os carvões activados possuem uma estrutura desordenada (conforme atrás referido), a área relativa à borda dos planos basais é elevada, resultando numa propensão para a quimissorção de oxigénio. Além disso os planos basais das microcristalites podem conter várias imperfeições, deslocações e descontinuidades, que são igualmente centros activos para a quimissorção de oxigénio [13, 63, 65, 66]. Esta resulta na formação de grupos funcionais oxigenados com estabilidade térmica variável. Uma vez quimissorvido, o oxigénio só pode ser removido da superfície como CO e/ou CO₂ a temperaturas acima de 400K.

Os grupos funcionais carbono/oxigénio não se formam exclusivamente por reacção com oxigénio, mas podem resultar da reacção com outros gases oxidantes (tais como O₃, N₂O,

CO₂, entre outros) e com soluções oxidantes (ácido nítrico, peróxido de hidrogénio, etc). A quantidade e a natureza dos grupos funcionais oxigenados, para um determinado material, será afectada pela sua área superficial e pelo método de preparação [13, 14, 64].

Vários autores apontam para diferentes grupos funcionais oxigenados tais como: ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, fenóis, lactonas, lactóis, hidroxilo, carbonilo, quinonas e pironas [24, 63, 66]. Estes grupos estão submetidos a um conjunto de efeitos estéricos, tautoméricos e de ligações de hidrogénio intramoleculares, dada a proximidade de diferentes grupos funcionais. Assim não se comportam como entidades individuais, à semelhança de compostos análogos da química orgânica simples [13, 14, 63, 65].

Várias técnicas podem ser usadas para os identificar e quantificar, tais como: a titulação de Boehm, titulação mássica, potenciometria, voltametria, espectroscopia de fotoelectrões induzidos por radiação X (XPS), infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) e dessorção a temperatura programada (TPD), sendo esta última a mais utilizada para caracterizar grupos funcionais oxigenados [14, 24, 63, 65]. Usualmente grupos acídicos dessorvem-se sob a forma de CO₂, enquanto que grupos básicos se dessorvem como CO [9, 13, 44].

A dessorção a temperatura programada (TPD) permite determinar o tipo de grupos presentes na superfície do carvão, através da medição da quantidade de gás dessorvido a várias temperaturas. A temperatura de decomposição, sob a forma de CO₂ ou CO, permite a identificação dos grupos presentes, e a integração dos espectros permite a sua quantificação. Contudo a temperatura e a forma como se decompõem os diversos grupos tem sido objecto de numerosos estudos, havendo discrepâncias entre alguns autores. A Figura 1.4 apresenta um esquema dos grupos presentes na superfície do carvão activado, mostrando a temperatura e o tipo de decomposição de cada um deles.

É normal observar-se maior dessorção de CO do que de CO₂ [67-70]. Uma vez que a técnica envolve espectroscopia de massa, o CO₂ pode sofrer impacto electrónico e fragmentar, originando CO. A existência de diferentes picos está associada à existência de diferentes grupos superficiais contendo oxigénio.

A interpretação dos espectros de TPD não é fácil, pois os picos por vezes apresentam-se pouco resolvidos e geralmente largos, embora seja possível observar a existência de diferentes contribuições que se reflectem na presença de “ombros” mais ou menos pronunciados. Os

grupos presentes na superfície do carvão activado têm uma distribuição contínua e larga de energias de activação de dessorção, devido à interacção quer com os grupos vizinhos, quer com a própria superfície do carvão, o que baixa a resolução dos picos [12]. Ainda assim a técnica de TPD tem vantagens, uma vez que é a única que reflecte a quantidade total de grupos presentes no carvão, pois as neutralizações selectivas dão valores por defeito, o XPS dá valores por excesso e o FTIR é apenas qualitativo [12].

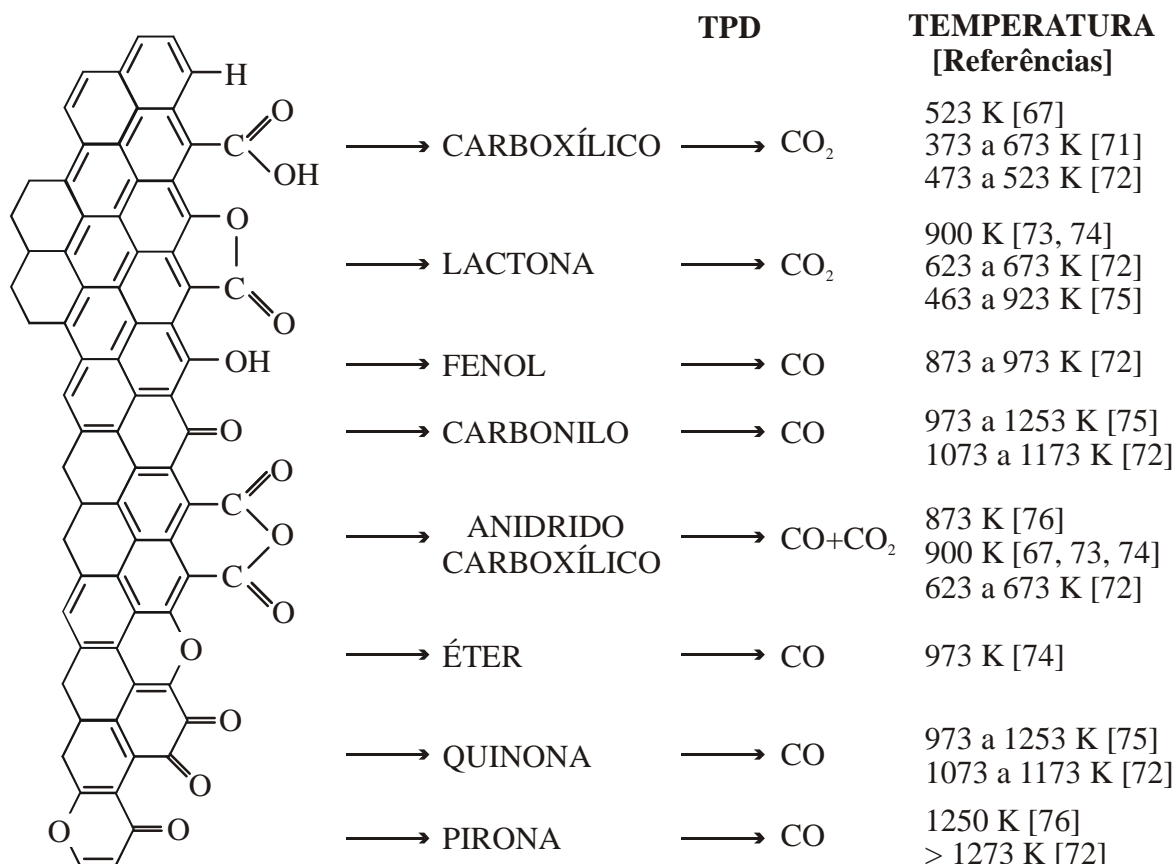


Figura 1.4. - Representação esquemática dos grupos de superfície de um carvão activado e sua decomposição por TPD (adaptado de [70]).

Uma vez que cada pico dos espectros de TPD está associado a uma energia de activação de dessorção característica, a desconvolução numérica das curvas permite caracterizar melhor a superfície dos carvões activados. Este método é uma maneira prática e fiável de se obter uma estimativa da quantidade de cada um dos grupos presentes, embora sujeita a erros devidos às aproximações feitas. Outros autores já usaram este método, tendo obtido bons resultados [12, 67-70, 77-80].

1.2.3. UTILIZAÇÃO COMO SUPORTE E COMO CATALISADOR

O carvão activado tem sido usado como adsorvente, catalisador e suporte de catalisadores em catálise ambiental, especialmente no combate a gases nocivos como SO_2 e NO_x . O carvão activado tem vantagens, por ser um material muito comum, pouco dispendioso e termo-estável.

O carvão é um bom **suporte** pois a sua estrutura porosa, juntamente com a sua área interna, originam uma distribuição elevada de centros activos catalíticos extremamente reactivos e com elevado grau de dispersão [2, 9, 81-84]. Tem ainda a vantagem de ser um suporte inerte, por comparação com a sílica ou a alumina.

No design dos catalisadores suportados em carvão activado há que explorar tanto as propriedades texturais do carvão (área específica e distribuição porosa), como as propriedades químicas da sua superfície (tipo de grupos funcionais) e a natureza da interacção metal/suporte. De um modo geral, à medida que a área específica do suporte aumenta, torna-se mais fácil manter uma melhor dispersão do catalisador [14].

Os carvões microporosos são muito utilizados como suportes, pois permitem obter melhores dispersões de catalisadores, sendo usados em reacções de hidrogenação de aromáticos, reacções de Fischer-Tropsch, reacções de oxidação, síntese de amónia, reacção de alcanos, reacções de hidrodessulfuração, entre outras. Além disso, como têm poros de pequenas dimensões, podem adsorver melhor baixas concentrações de contaminantes [9, 14, 64].

Os carvões activados podem também exibir um efeito combinado de peneiro molecular semelhante ao dos zeólitos, melhorando a selectividade [9, 14, 60, 85, 86]. Tal é observado, por exemplo, na reacção de decomposição do metanol em CO e H_2 [9, 14].

Devido à quantidade e à natureza dos grupos oxigenados presentes na superfície do carvão, este exhibe carácter anfotérico [9, 14, 64, 65]. Em solução aquosa existem centros positivos e negativos na superfície do carvão, dependendo o número de centros positivos e/ou negativos do pH da solução [9, 14, 64, 65]. Por analogia com outros suportes e devido ao seu carácter anfotérico, existe um pH para o qual a superfície é praticamente neutra, sendo designado como ponto de carga nula (PZC) ou ponto isoeléctrico (IEP) [9, 14, 64, 65]. Assim para $\text{pH} > \text{PH}_{\text{IEP}}$, a superfície do carvão atrairá catiões da solução, devido à desprotonação dos grupos carboxílicos e para $\text{pH} < \text{PH}_{\text{IEP}}$, atrairá aniões (actuando como Base de Lewis) [9, 14, 64, 65]. Se os sais precursores dos metais a impregnar no carvão estiverem nas formas catiónica ou aniónica (dependendo do pH da solução e da química da superfície), pode melhorar-se

bastante a dispersão do catalisador e aumentar a quantidade de catalisador impregnado, fazendo a impregnação por equilíbrio de adsorção. Os sais precursores ficarão sujeitos a interações electrostáticas com os grupos funcionais de superfície, permitindo melhorar a dispersão do catalisador. Os grupos de superfície servem também de “âncoras”, promovendo a interacção metal/suporte [9, 14, 64, 65].

É possível reduzir a superfície do carvão com hidrogénio, permitindo a remoção de todos os grupos funcionais [14, 87, 88]. Tal pode também ser efectuado em atmosfera inerte, sem o inconveniente da reacção do H_2 com o carvão que pode originar metano a temperaturas mais elevadas. Por outro lado, o carvão activado tem a vantagem de se poderem recuperar os catalisadores metálicos nele suportados, através da gaseificação do suporte carbonáceo [83, 89, 90].

O carvão activado também pode ser usado como **catalisador**, uma vez que a elevada densidade electrónica da sua estrutura gráfica desordenada permite aumentar a velocidade das reacções de oxidação de H_2S , NH_3 , NO_x , SO_x , entre outros. Os trabalhos publicados nesta área são ainda em pequeno número, contudo verifica-se que a química de superfície tem um papel muito importante na utilização do carvão como catalisador. Os carvões funcionalizados têm sido utilizados em reacções de hidrogenação, polimerização, desidrogenação oxidativa de alquilbenzenos, oxidação de SO_2 e redução de NO [9, 12, 14, 64, 88, 91, 92].

Nas reacções de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, verificou-se que a presença de grupos carbonilo-quinona na superfície do carvão tem um papel muito importante na reacção. O oxigénio presente na superfície participa na reacção e o carvão terá que ser regenerado, caso contrário ficará desactivado [12]. Por outro lado, também se verificou que a redução de NO é favorecida usando como catalisadores um carvão com grupos carboxílicos ou amina na superfície [88]. Este campo encontra-se ainda em aberto e a química da superfície tem certamente um papel muito importante na utilização do carvão como catalisador [14].

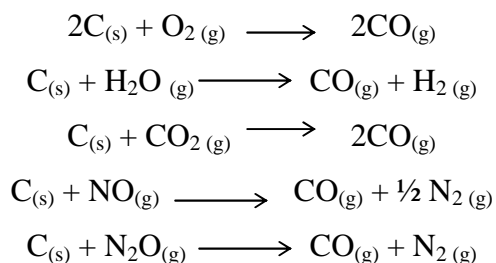
O carvão activado é assim um material extremamente versátil, podendo modificar e optimizar-se tanto a sua textura como a sua química de superfície, de modo a obterem-se melhores dispersões de catalisadores e maiores selectividades.

Citando Lizzio e Pollack [93]: *“Que melhor material que o carvão para livrar o nosso Ambiente dos compostos químicos perigosos e das impurezas que poluem o ar que respiramos e a água que bebemos? Podemos ajustar a química superficial e o tamanho dos poros de um carvão activado de forma a torná-lo apto a mitigar quase todos os problemas ambientais conhecidos ao Homem.”*

1.3. GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA DO CARVÃO

Recentemente tem-se dado mais atenção à gaseificação do carvão, pela possibilidade de gerar calor sem danificar o Ambiente. Neste processo o carvão reage com oxigénio produzindo calor, que é usado em geradores ou para aquecimento [1, 3, 19]. A reacção de gaseificação pode dar-se de várias formas, sendo usual efectuar-se em ar (oxigénio) [2, 19, 94-111] ou vapor de água [19, 97-100, 102, 106, 112-120]. Na gaseificação forma-se CO, um combustível que pode ser usado em geradores, em aquecimento ou como um gás de síntese na indústria química [1, 4, 19]. A gaseificação do carvão pode dar-se com outras moléculas que contenham oxigénio, resultando na redução das mesmas. Existem vários estudos publicados relativos à gaseificação com NO [31, 34, 105, 121-159], N₂O [92, 105, 108, 128, 160-164] e CO₂ [39, 77, 96, 97, 100, 102, 106, 111, 112, 116-118, 120, 165-182]. As reacções do carvão com estes gases serão tratadas adiante com maior detalhe (nos capítulos 4, 5 e 6 respectivamente), sendo de momento apenas feita uma abordagem geral da gaseificação catalítica.

Moulijn e Kapteijn [19] propuseram uma teoria única para explicar as reacções de conversão do carvão com moléculas contendo oxigénio (O₂, H₂O, CO₂, NO e N₂O):



Todas estas reacções são de gaseificação e incluem pelo menos dois passos:

- transferência de um átomo de oxigénio da molécula gasosa para a superfície do carvão, formando-se um complexo carbono-oxigénio,
- decomposição à superfície, na qual se perdem átomos de carbono do carvão.

A reactividade de um carvão depende de vários factores, um dos quais é a presença de impurezas minerais, que actuam como catalisadores na reacção de gaseificação [2, 19, 112, 128, 183]. A investigação que se tem desenvolvido nas últimas décadas, no âmbito da gaseificação catalítica, deu origem a vários trabalhos publicados com os objectivos de:

- procurar catalisadores mais activos (e pouco dispendiosos) para promover a reacção (investigação aplicada) [2, 31, 94, 95, 100, 101, 103, 106, 114, 115, 119, 130-136, 141, 156, 159, 165, 169, 171, 176, 178, 183];
- efectuar pré-tratamentos ao carvão (oxidação, introdução de grupos funcionais) [34, 92, 126, 179];
- otimizar as condições operatórias e as técnicas de impregnação do catalisador, de forma a assegurar uma maior dispersão do mesmo (pH, temperatura) [142, 166, 173, 174];
- interpretar os resultados experimentais com base em mecanismos propostos que permitam explicar o comportamento do catalisador [2, 19, 94-107, 109, 112, 113, 116, 117, 139, 151, 154, 158, 165, 167-169, 172, 175-178, 181, 183].

As técnicas *in situ* (como a difracção de raios X) permitem explicar o comportamento do catalisador em condições reaccionais [107, 109, 110, 138, 154, 158, 175].

Apesar do muito trabalho realizado ainda existe controvérsia relativamente aos mecanismos das reacções catalíticas. Estas reacções são importantes do ponto de vista prático ou teórico. Algumas vezes podem ser reacções **indesejadas**, como a corrosão do carvão nas barras de grafite dos reactores nucleares, que é devida à gaseificação catalítica pela acumulação de impurezas no gás de arrefecimento. A estabilidade do carvão como suporte de catalisadores ou como catalisador depende da sua reactividade nas condições operatórias [2, 19, 116,168].

As reacções catalíticas também podem ser reacções **desejadas**, pois permitem obter conversões elevadas de carvão a temperaturas mais baixas. Tratando-se da desactivação de catalisadores por deposição de coque, os mesmos podem ser regenerados por gaseificação do coque depositado [2, 116, 168]. Existem bastantes catalisadores que podem ser usados, sendo os mais activos os metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição [2, 19, 116,168].

1.3.1. FUNÇÃO DO CATALISADOR

Segundo Moulijn e Kapteijn [19], um catalisador pode aumentar a velocidade de reacção de três formas distintas:

- aumentando a velocidade de dissociação do reagente gasoso,
- aumentando o número de centros activos ou de complexos oxigenados,
- aumentando a velocidade da cisão das ligações C-C.

Os catalisadores encontram-se dispersos num suporte que se vai consumindo continuamente. Durante a reacção, o contacto catalisador/suporte pode diminuir originando perda de actividade [2, 116, 168, 183, 184]. Existem assim vários processos de desactivação [2, 62, 184]:

- Sinterização (aumento do tamanho das cristalites, que é um fenómeno típico nos metais alcalino-terrosos e de transição, acima de 500°C);
- Envenenamento (por contaminantes presentes no sistema ou nos reagentes);
- Transformação química (formação de óxidos ou carbonetos que provocam diminuição da actividade catalítica);
- Reacção com a matéria mineral (os metais alcalinos, por exemplo, podem reagir irreversivelmente com alumino-silicatos tornando-se inactivos);
- Evaporação dos catalisadores;
- Fouling (deposição de espécies na superfície do catalisador, que resulta numa perda de actividade devido ao bloqueamento dos poros ou centros activos).

McKee [94-96, 101, 183] estudou o efeito de metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição como catalisadores da reacção de gaseificação do carvão com O_2 , CO_2 , H_2O e H_2 . O processo catalítico envolve um ciclo de oxidação-redução. O estado de oxidação do metal determina o seu comportamento e a capacidade do precursor ser reduzido pelo carvão para um estado de oxidação mais baixo, é um factor importante.

Igualmente a capacidade do catalisador “molhar” e se espalhar na superfície do carvão promove um maior contacto catalisador/carvão, aumentando a reactividade. O efeito do catalisador depende da concentração, dispersão e mobilidade durante as condições reaccionais. O contacto catalisador/carvão deve ser o maior possível [2, 94, 95, 97, 101, 106, 109, 112, 158, 166, 171, 175, 183, 185, 186]. Em alguns casos observam-se máximos de velocidade da reacção quando se trabalha em gamas de temperaturas próximas do ponto de fusão ou próximas da temperatura de Tamman (metade da temperatura de fusão, em graus Kelvin) em que há maior contacto catalisador/carvão e maior mobilidade [2, 94, 96, 99, 101, 112, 116, 168].

Os catalisadores podem ser adicionados ao carvão de duas formas [2, 112]:

- Impregnação,
- Mistura física.

Existem vários métodos de impregnação do catalisador no suporte, havendo uma investigação constante com vista a otimizar as condições operatórias (pH, pré-tratamento do suporte, temperatura, introdução de grupos funcionais na superfície do carvão), com o objectivo de melhorar a dispersão e a estabilidade do catalisador. Após a impregnação procede-se ao pré-tratamento em gás inerte, de modo a decompor o sal precursor, retirar a humidade e as substâncias voláteis contidas na amostra.

Tem sido verificado que o catalisador se pode distribuir na superfície do carvão sob a forma de um filme líquido ou gotas que apresentam mobilidade [94, 95, 97, 101, 106, 109, 112, 166, 175, 183, 185]. Por vezes ao preparar-se o catalisador por mistura física ou impregnação obtêm-se resultados semelhantes [2, 112]. Em geral a reactividade é linearmente proporcional à quantidade de catalisador até se atingir a saturação [2, 112, 116, 168, 187].

O suporte influencia a dispersão do catalisador, tendo como função fornecer centros onde o catalisador se vai “depositar” [2, 112]. É comum o catalisador colocar-se preferencialmente no “defeitos” da superfície [187]. Procede-se por vezes à activação do suporte por pré-tratamento com ácidos ou gaseificando ligeiramente o suporte, de modo a criar-lhe “defeitos”, ou macro e meso porosidade, pois estas distribuições porosas estão associadas a uma maior dispersão do catalisador [2, 187]. Por vezes a severidade do pré-tratamento a altas temperaturas pode provocar migração do catalisador para a superfície exterior da partícula de carvão, onde fica mais acessível aos gases reagentes [2, 187].

1.3.2. MECANISMOS DE INTERACÇÃO DO CATALISADOR COM O CARVÃO

Alguns autores [94, 96, 97, 99-101, 106, 109, 110, 113, 116, 154, 158, 168, 175, 183, 185, 187, 188], usando várias técnicas, observaram *in situ* o modo de “ataque” dos catalisadores na superfície da grafite e carvão. Os mecanismos de interacção dos catalisadores dependem das forças de interacção entre o metal e o suporte. Pode dar-se por picagem (“pitting”), formação de canais (“chanelling”) ou por recessão de arestas (“edge recession”). Segue-se um breve resumo destes três tipos de interacção:

- Quando o mecanismo ocorre por picagem (“pitting”), a partícula não “molha” a superfície, sendo a reacção efectuada nas imperfeições do suporte, formando-se “buracos” em direcção perpendicular aos planos basais. Este tipo de interacção

contribui pouco para a velocidade global, pois a existência de lacunas e imperfeições não é muito grande [2, 94, 96, 99, 154, 158, 183].

- Se as partículas se colocarem nas arestas ou degraus do suporte, “molham” a superfície, havendo um aumento na força de interacção catalisador/carvão. O catalisador abre então canais (“chanelling”) na superfície e a propagação só termina quando o catalisador perde o contacto com o carvão [2, 113, 106, 116, 158, 168, 175, 188]. Por vezes a partícula desintegra e deposita-se nas paredes dos canais, sofrendo estes expansão e formando outros canais. Quando todo o material de uma partícula se deposita nas paredes cessa a propagação do canal. A melhor ou menor “molhabilidade” da partícula depende da mobilidade atómica, que por sua vez está relacionada com a temperatura de Tamman. Verifica-se que a actividade para a reacção se inicia para temperaturas próximas desse valor [2, 94, 96, 99, 101, 112, 116, 168].
- Quando a partícula se espalha na superfície, formando um filme de catalisador, a reacção ocorre por recessão de arestas (“edge recession”). Este é o tipo de interacção mais eficiente, pois a área de contacto com o carvão é maior [2, 97, 99, 106, 109, 110, 185].

Não é possível saber, em estudos macroscópicos, se o catalisador actua por recessão de arestas ou por formação de canais, no entanto os metais que adsorvem oxigénio dissociativamente, formando óxidos estáveis, atacam preferencialmente por estes dois meios [99]. A inactividade de alguns catalisadores pode dever-se ao facto de formarem óxidos muito estáveis ou carbonetos inactivos [99].

1.3.3. MECANISMO DE DIFUSÃO-REACÇÃO

Para explicar muitos comportamentos observados, vários autores propõem o seguinte mecanismo para a gaseificação catalítica de carvão [2, 171, 187, 189-191]:

- dissolução e difusão de átomos de carbono desde a interface metal/carbono até à interface metal/gás,
- adsorção dissociativa do gás na superfície do metal,
- reacção de superfície dos átomos de carbono com as espécies adsorvidas.

Este mecanismo foi proposto originalmente por Lobo [192], para a formação do carvão, e posteriormente por Figueiredo [193], para a gaseificação de carvão em folhas metálicas.

Nas reacções de gaseificação observa-se que a velocidade se mantém constante até quase 50% de conversão. Este comportamento pode ser interpretado como existindo um fornecimento contínuo de átomos de carbono à superfície do catalisador. A difusão de carbono deve-se à existência de um gradiente de concentração na interface catalisador/gás [2, 189-193]. Consoante as condições operatórias, tipo de catalisador e gás, o passo lento de reacção poderá ser a difusão do carvão ou a reacção de superfície [2, 99, 190].

Baker [99] verificou que as partículas com menor diâmetro exibem maior velocidade de formação de canais (“chanelling”) em oxigénio. Se a difusão do carvão fôr o passo controlador, a velocidade de gaseificação deverá ser igual à velocidade de difusão e a ordem de reacção, relativamente ao gás, deverá ser zero. A energia de activação deverá ser igual à energia de activação de difusão do carvão no metal, mais o calor da dissolução do carbono neste.

1.3.4. MISTURAS DE CATALISADORES

A adição de um outro catalisador (por vezes designado de promotor) pode:

- aumentar as propriedades “molhantes” do sistema (diminuindo o ponto de fusão), havendo um aumento da interacção com o carvão [2, 101, 194]. Por vezes os catalisadores isolados têm um determinado tipo de interacção, mas para a mistura o tipo de interacção pode alterar-se, sendo muito comum dar-se por recessão de arestas (mais reactivo) [2, 99];
- aumentar a dissociação do gás, promovendo a transferência deste para o outro catalisador, ou provocando o enfraquecimento da ligação C-C de modo que a dissolução e difusão do carvão no seio do catalisador seja facilitada [2];
- promover a resistência ao envenenamento e evitar a sinterização [2, 184].

O efeito sinérgico por vezes só se verifica quando um dos componentes é dominante, sendo vulgar ocorrer a segregação de um deles para a superfície do carvão [2]. Quando há mais que um óxido, o ponto de fusão baixa e a dispersão é melhorada [101, 194]. Os efeitos

sinérgicos das misturas binárias podem também resultar de outras interacções benéficas entre os componentes da mistura, entre os reagentes e entre os componentes individuais [109].

Illán-Gómez *et al.* [156, 195] testaram recentemente catalisadores multimetálicos, tendo concluído que a temperatura necessária para reduzir os metais era mais baixa para as misturas do que para os catalisadores individuais. Segundo os mesmos autores, existe uma maior fracção de metal no estado reduzido à temperatura da reacção, aumentando assim a actividade catalítica.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Utilizou-se como suporte o carvão activado comercial Charcoal Activated GR MERCK (com um tamanho de partículas de 30 μm , 1% de cinzas e 10% de humidade). Este carvão foi impregnado com soluções de vários sais precursores (4% em peso de metal) apresentadas na Tabela 2.1, pelo método de “Incipient Wetness” [112]. Este método consiste em adicionar ao carvão a solução diluída do sal precursor a impregnar, gota a gota, e evaporar à secura em placa de aquecimento, mexendo uniformemente.

Tabela 2.1 – Características dos sais precursores utilizados na impregnação das amostras de carvão activado.

SAL	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA	PUREZA
Sal precursor de Cu	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	99%
Sal precursor de V	NH_4VO_3	Merck	99%
Sal precursor de Pb	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	Merck	99%
Sal precursor de Co	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	99%
Sal precursor de Mn	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	99%
Sal precursor de Ni	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	99%
Sal precursor de Ba	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Merck	99%
Sal precursor de Mg	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	99%
Sal precursor de Fe	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Aldrich	95%

Usando o mesmo método e os mesmos sais precursores, prepararam-se misturas binárias dos catalisadores, com 8% de peso em metal (4% de cada um dos componentes), as quais se apresentam na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Misturas binárias e respectivas composições (peso de metal/peso de suporte).

MISTURAS	QUANTIDADE DE METAIS
Mistura binária de Cu e Ni	4% Cu + 4% Ni
Mistura binária de Cu e Mg	4% Cu + 4% Mg
Mistura binária de Cu e Co	4% Cu + 4% Co
Mistura binária de Cu e Ba	4% Cu + 4% Ba
Mistura binária de Cu e Mn	4% Cu + 4% Mn
Mistura binária de Cu e V	4% Cu + 4% V
Mistura binária de Cu e Pb	4% Cu + 4% Pb
Mistura binária de Cu e Fe	4% Cu + 4% Fe
Mistura binária de Ba e Mn	4% Ba + 4% Mn
Mistura binária de Ba e Co	4% Ba + 4% Co
Mistura binária de Ba e V	4% Ba + 4% V
Mistura binária de Ba e Ni	4% Ba + 4% Ni
Mistura binária de Ba e Pb	4% Ba + 4% Pb
Mistura binária de Ba e Mg	4% Ba + 4% Mg
Mistura binária de Ba e Fe	4% Ba + 4% Fe
Mistura binária de Ni e Mg	4% Ni + 4% Mg
Mistura binária de Ni e Co	4% Ni + 4% Co
Mistura binária de Ni e Mn	4% Ni + 4% Mn
Mistura binária de Ni e V	4% Ni + 4% V
Mistura binária de Ni e Pb	4% Ni + 4% Pb
Mistura binária de Ni e Fe	4% Ni + 4% Fe
Mistura binária de Pb e V	4% Pb + 4% V
Mistura binária de Pb e Mn	4% Pb + 4% Mn
Mistura binária de Pb e Co	4% Pb + 4% Co
Mistura binária de Pb e Mg	4% Pb + 4% Mg
Mistura binária de Pb e Fe	4% Pb + 4% Fe
Mistura binária de Fe e Mg	4% Fe + 4% Mg
Mistura binária de Fe e V	4% Fe + 4% V
Mistura binária de Fe e Co	4% Fe + 4% Co
Mistura binária de Fe e Mn	4% Fe + 4% Mn
Mistura binária de Co e Mn	4% Co + 4% Mn
Mistura binária de Co e V	4% Co + 4% V
Mistura binária de Co e Mg	4% Co + 4% Mg
Mistura binária de V e Mn	4% V + 4% Mn
Mistura binária de V e Mg	4% V + 4% Mg

2.2. LINHA DE GASES

Os gases usados neste trabalho apresentavam as características indicadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Características dos gases usados.

GÁS	MARCA	REFERÊNCIA	PUREZA
Ar	Ar Líquido	P-48	-
ar	Ar Líquido	Industrial	-
CO ₂	Companhia Nacional de Oxigênio	-	99.99%
CO ₂ +CO+N ₂ O+He	Linde Sogás	Mistura	3000 ppm CO ₂ + 9000 ppm CO + 3000 ppm N ₂ O + He (resto)
He	Ar Líquido	N55	> 99.9999 %
NO + Ar	Linde Sogás	Mistura	5000 ppm NO + Ar (resto)
NO + Ar	Linde Sogás	Mistura	50000 ppm NO + Ar (resto)
NO + He	Linde Sogás	Mistura	5000 ppm NO + He (resto)
N ₂	Ar Líquido	R	-
N ₂	Ar Líquido	N60	> 99.9999 %
N ₂ + He	Linde Sogás	Mistura	5000 ppm N ₂ + He (resto)
N ₂ O	Linde Sogás	-	99.9%
SO ₂ + Ar	Ar Líquido	Mistura	5000 ppm SO ₂ + Ar (resto)

Os gases foram alimentados através de uma linha de gases, que permitia a alimentação simultânea em vários pontos do laboratório, a diferentes aparelhos. Antes das reacções todos os gases passavam através de um leito de peneiros moleculares (Molecular Sieves 4 Å) e sílica gel azul (com indicador), para remover água e outras impurezas. Os caudais foram medidos em rotâmetros, com válvulas on-off.

2.3. CARVÃO DE RESÍDUOS DE CAROÇOS DE PÊSSEGO

Este carvão foi preparado a partir de resíduos de caroços de pêssigo provenientes da fábrica Compal. Os caroços foram partidos e lavados com água destilada; secos a 120°C em estufa e triturados num moinho de bolas, sendo reduzidos a partículas de cerca de 2 mm de diâmetro. Pesou-se cerca de 5 g de cada amostra e procedeu-se à carbonização em fluxo contínuo de N₂ e à activação em CO₂ (a um caudal de 3.3 cm³/s), seguindo quatro métodos distintos:

- a) Carbonização a 700°C, durante 2 horas em N₂, seguida de arrefecimento na mesma atmosfera e posterior activação a 800°C, 825°C e 850°C em CO₂, a vários tempos de activação (3, 5, 10, e 15 horas).
- b) Semelhante ao anterior, mas sem o estágio de arrefecimento das amostras, subindo a temperatura para 825°C ou 850°C, ainda em N₂, imediatamente após a carbonização, e trocando o N₂ por CO₂. Os tempos de activação foram 10, 15, 24 e 48 horas.
- c) Semelhante aos anteriores, mas com a carbonização efectuada às mesmas temperaturas da activação (825°C ou 850°C), usando tempos de activação de 24 e 48 horas, apenas se trocando o caudal de N₂ para CO₂ após as duas horas de pirólise (iniciando-se então a activação).
- d) Carbonização e activação simultâneas durante 24 e 48 horas em CO₂ (sem tempo prévio para pirólise), a 825°C e 850°C.

Antes de se iniciar o aquecimento, introduziu-se N₂ durante cerca de trinta minutos, de forma a eliminar vestígios de ar. O arrefecimento foi feito também em N₂.

Estes ensaios foram realizados usando um reactor de leito fixo, em sílica, com ranhura especial para introdução do termopar (ficando este ao nível da amostra). O aquecimento foi efectuada por meio um forno construído com cimento refractário, tendo incrustada uma resistência de fio de Khantal de 1500 W de potência, 30 Ω de resistência e 7 A. A temperatura foi medida através de um termopar do tipo K, colocado na ranhura do reactor própria para o efeito. O controle de temperatura foi efectuada através de cujo um controlador Pantatherm. As amostras obtidas foram moídas num almofariz e caracterizadas por adsorção de N₂ a 77K. O diagrama do sistema experimental usado na preparação deste tipo de amostras está esquematizado na Figura 2.1.

2.4. CARACTERIZAÇÃO

2.4.1. DETERMINAÇÃO DO PZC

Determinou-se o PZC (ponto de carga nula) [9, 14, 64, 65] dos carvões (comercial e da melhor amostra do obtido a partir de resíduos) da seguinte forma: Juntaram-se 3 gramas de amostra a 20 ml de água destilada, agitando-se durante 24 horas a cerca de 200 rpm. O pH foi então medido num medidor Crison micro pH 2001.

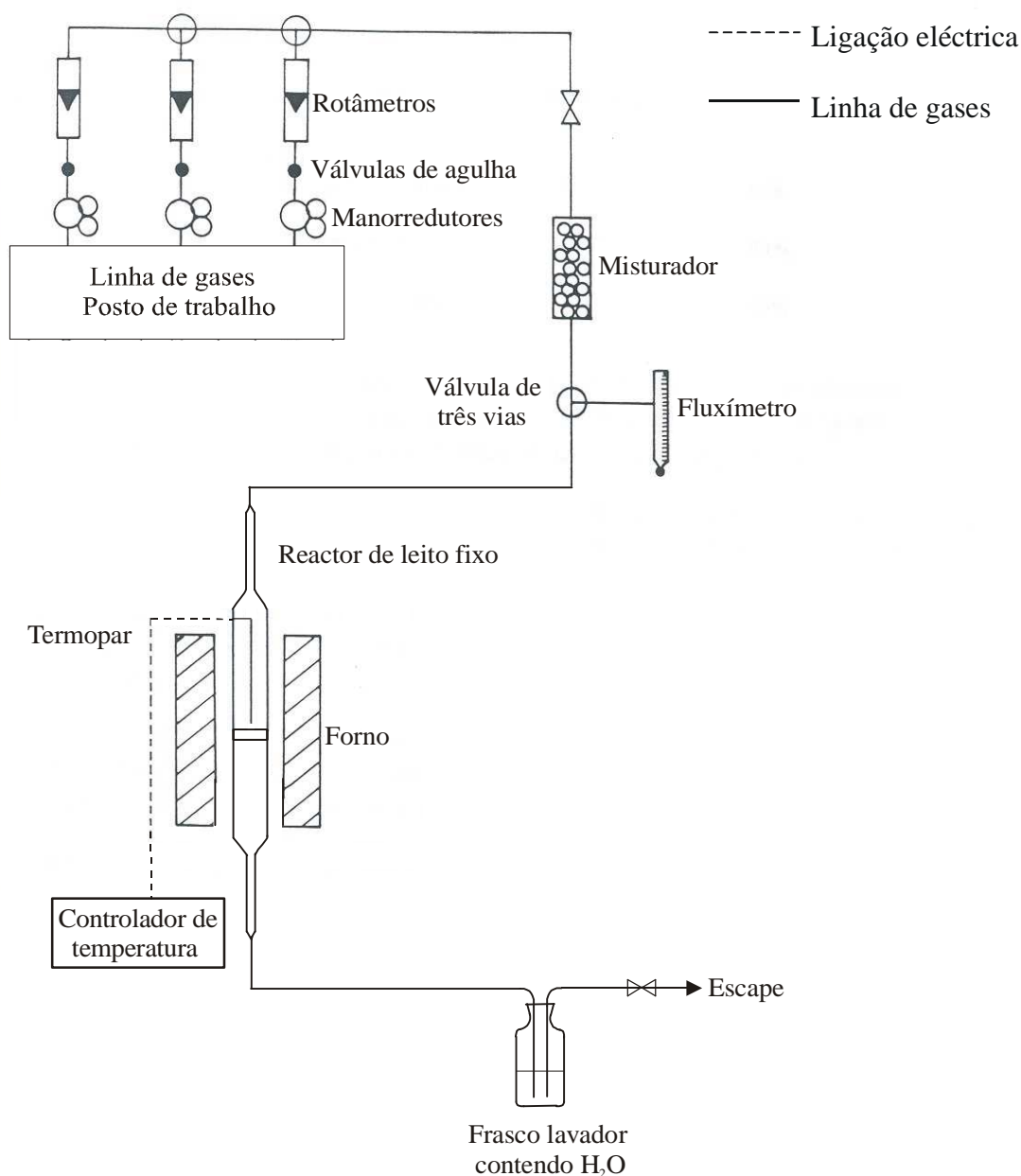


Figura 2.1. - Diagrama do sistema experimental usado na preparação de carvão a partir de caroços de pêsego.

2.4.2. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

A caracterização do carvão comercial sem catalisador e impregnado com os catalisadores e respectivas misturas, bem como das amostras de carvão obtido a partir de caroços de pêsego, foi realizada num aparelho ASAP 2001 da Micromeritics, por adsorção de N_2 a 77K. As amostras foram pré-tratadas (desgaseificadas) a 300°C, durante 24 horas. Este processo permitiu uma “sucção” de todo o ar contido no tubo de análise, além da eliminação das substâncias voláteis e humidade presentes nas amostras.

2.4.3. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

Os ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD) foram efectuados com vista a identificar os grupos de superfície existentes tanto no carvão comercial como no carvão de caroços, mas principalmente como complemento de alguns ensaios de adsorção e dessorção de SO₂.

Usou-se um aparelho de TPD/TPR 2900 da Micromeritics, fazendo-se o aquecimento em TPR (5°C/min) até 1000°C em He. Os ensaios foram realizados num reactor diferencial de leito fixo em sílica, no qual se colocaram as amostras de carvão a analisar (cerca de 50 mg), fazendo-se previamente um pré-tratamento em He, a 100°C, durante meia hora (para dessorver apenas a água). O diagrama do sistema experimental encontra-se na Figura 2.2.

As espécies dessorvidas sob a forma de CO₂ e CO (massas 44 e 28, respectivamente) foram analisadas num espectrómetro de massa integrado num aparelho de GC/MS Fisons MD800. Este aparelho, programado para uma análise contínua dos gases em modo MID (detecção multi-iónica), estava munido de um sistema de registo e tratamento de dados computadorizado que permitia o lançamento dos ensaios automaticamente e o registo e tratamento dos dados com *software* apropriado.

Os espectros foram desconvolucionados com a ajuda do programa “Scientist”, permitindo uma melhor caracterização das amostras.

2.5. ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Utilizou-se um sistema termogravimétrico, usando microbalanças que permitiam obter variações de peso ao longo do tempo. Usaram-se duas microbalanças de vácuo, CI Electronics e CI Robal Electronics, estando a primeira acoplada a um computador Topis XT, equipado com *software* apropriado e a última ligada a um potenciómetro registador Perkin Elmer. Cada uma destas microbalanças estava fixa à parede do laboratório e tinha no braço esquerdo uma “barquinha” (cesto) de sílica, suspensa por pequenas hastes de fibra de sílica ligeiramente dobradas nas extremidades. No braço direito havia um contrapeso constituído por pequenas aparas de aço inox. Ambos os braços tinham um revestimento protector.

A amostra era mantida dentro de um reactor de sílica adaptado ao sistema (Figura 2.3), sendo o gás admitido em contínuo através de uma entrada do reactor e saindo pelo outro lado – escape. O adaptador tinha uma camisa de arrefecimento (efectuado por água).

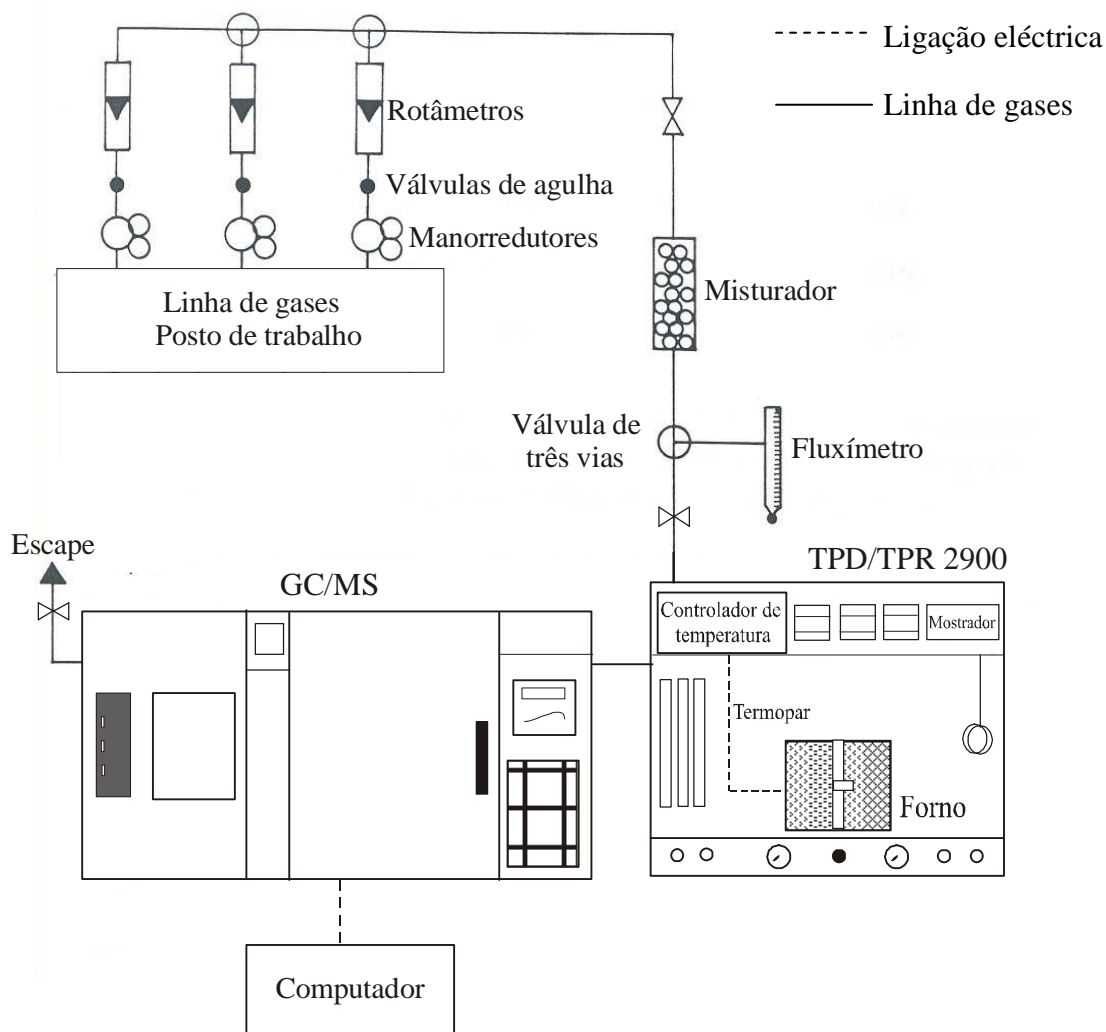


Figura 2.2. – Diagrama do sistema experimental usado na realização dos ensaios de TPD e de conversão a temperatura programada.

Para os ensaios com NO, devido ao facto de ser um gás corrosivo, a cabeça das balanças estava sempre sobre um fluxo contínuo de He, que entrava pela cabeça da microbalança e saía pela parte lateral.

O aquecimento foi efectuado por meio de fornos semelhantes ao atrás descrito (na secção de preparação de amostras de carvão a partir de caroços de pêssago). A temperatura foi medida através de termopares do tipo K, colocados junto à parede do forno. O controle de temperatura foi efectuado através de um controlador de temperatura da marca Rex-P90, para o forno da microbalança acoplada ao computador. O forno da microbalança CI Electronics foi controlado por um Eurotherm MM821-PID.

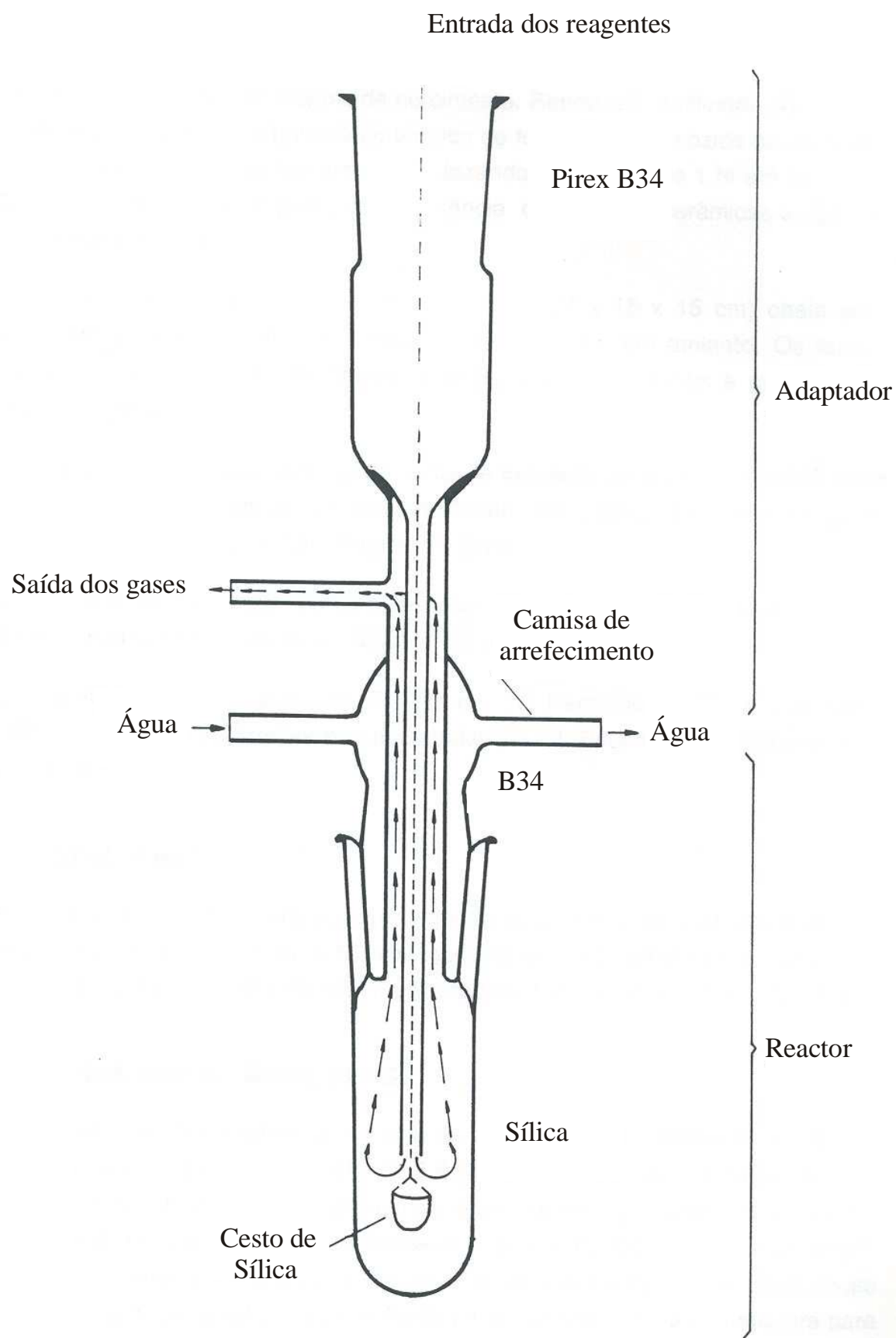


Figura 2.3. – Esquema representativo do reactor associado às microbalanças (adaptado de [2]).

A Figura 2.4 apresenta os perfis de temperatura, a 450°C e 800°C, dos fornos usados. A amostra e o termopar foram colocados a cerca de 12 cm do topo dos fornos (zona de temperatura uniforme).

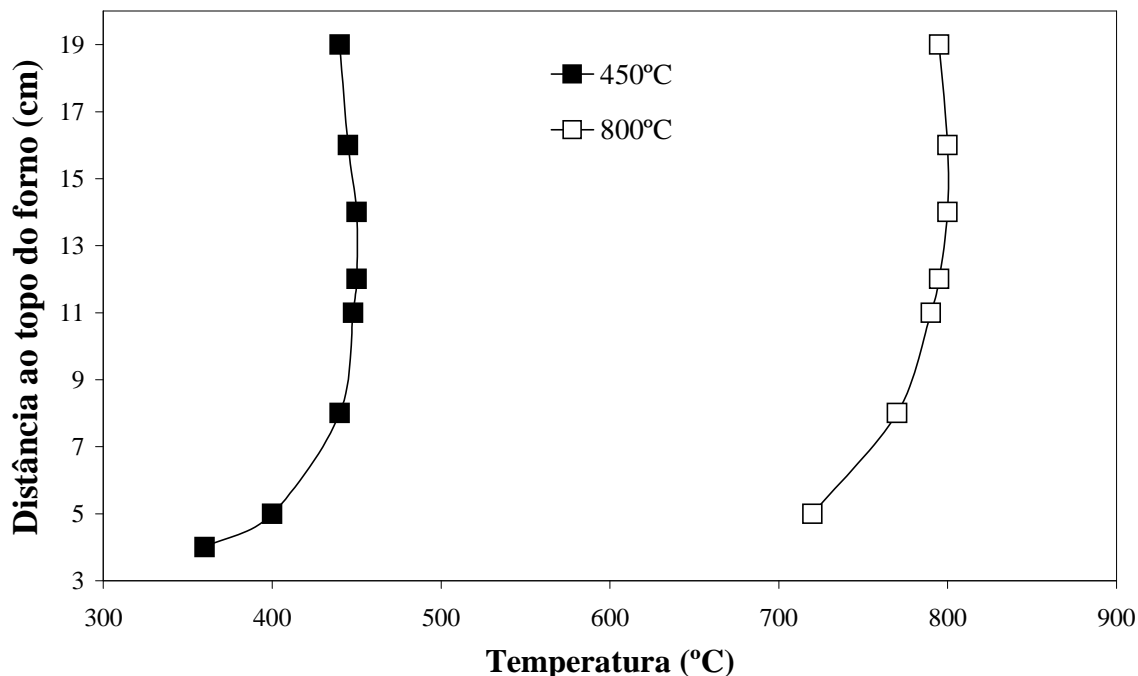


Figura 2.4. - Perfil de temperaturas dos fornos usados.

Todos os ensaios foram realizados isotermicamente e à pressão atmosférica. O esquema experimental encontra-se na Figura 2.5. Segue-se a descrição dos dois tipos de ensaios realizados: ensaios cinéticos e de adsorção.

Realizaram-se ensaios não catalíticos para testar a existência de limitações difusionais internas e externas. Usou-se 2 a 3 mg de amostra. Estudos anteriores em O_2 , CO_2 e H_2 neste sistema termogravimétrico, provaram a também inexistência de limitações difusionais com estas quantidades de amostra [2].

As experiências foram realizadas nas microbalanças e as temperaturas variaram de 300°C a 900°C. Os gases usados foram CO_2 , Ar+0.5% ou 5% de N_2O ou NO, com um caudal total de 3.3 cm³/s. Antes de cada ensaio, introduziu-se Ar com um caudal de 3.3 cm³/s, durante cerca de trinta minutos, de forma a eliminar vestígios de ar. A amostra foi previamente aquecida a 500°C em Ar, de forma a decompor os sais precursores e eliminar substâncias voláteis adsorvidas no carvão, até que não se registasse variação de peso.

Após este pré-tratamento, a temperatura foi ajustada até ao valor pretendido para o ensaio que se pretendia realizar. Calcularam-se os valores das velocidades iniciais a partir dos declives

das curvas de variação de peso (W), sendo estes valores normalizados (dividindo-se pelo valor do peso do carvão após o pré-tratamento W_0), obtendo-se o valor da velocidade em s^{-1} . Estes ensaios permitiram obter as energias de activação e os factores pré-exponenciais da Equação de Arrhenius. Determinaram-se ainda as ordens de reacção, entre 350°C e 900°C, para os sistemas mais reactivos, fazendo variar a concentração de gás reagente por diluição em Ar.

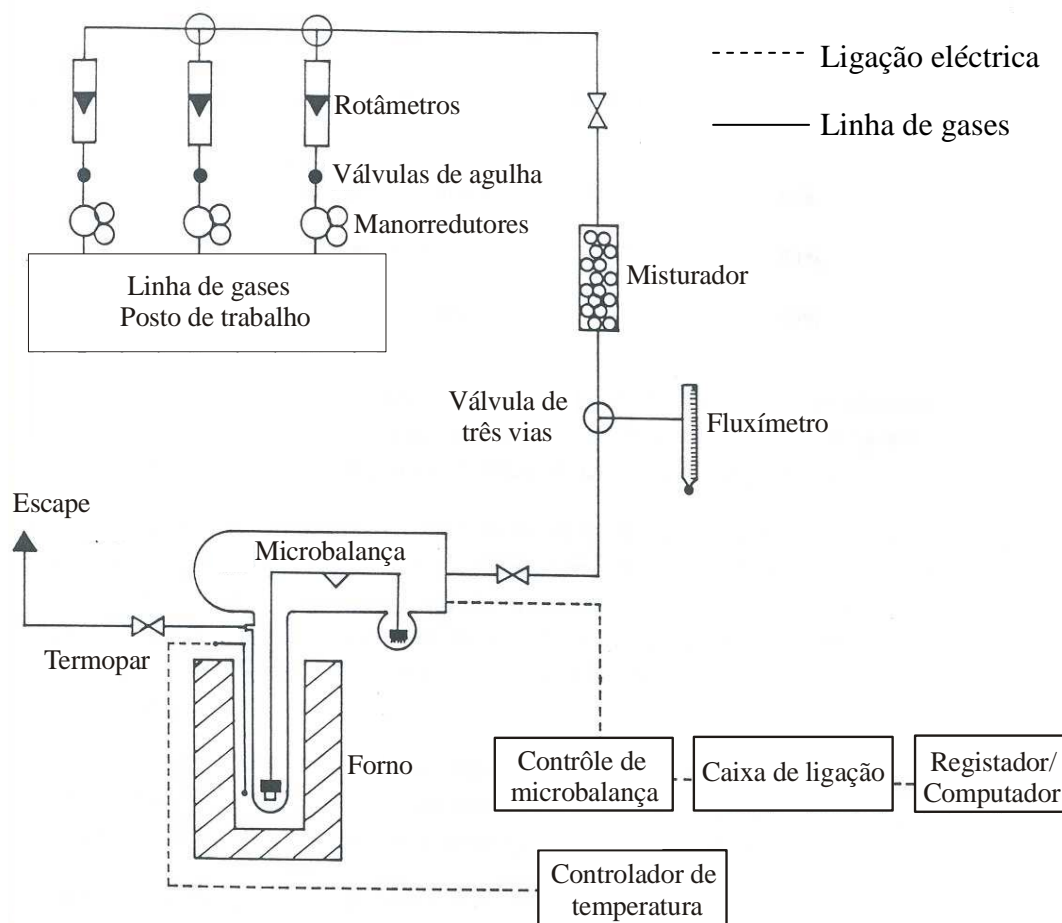


Figura 2.5. – Diagrama do sistema experimental usado nos ensaios termogravimétricos (adaptado de [2]).

Para os ensaios de adsorção, o peso da amostra usado foi aproximadamente 10 mg. Usaram-se 0.5% de NO e 0.5% de N_2O em Ar, e CO_2 com um caudal de $3.3 \text{ cm}^3/\text{s}$. As amostras foram pré-tratadas a 500°C em Ar, até que não se registasse variação de peso. Após este pré-tratamento, a temperatura foi ajustada até ao valor pretendido para o ensaio (20°C-100°C).

2.6. DIFRACÇÃO DE RAIOS X *IN SITU*

Estes ensaios foram realizados num aparelho de difracção de raios X Rigaku D/max III C com uma fonte de radiação do tipo Cu(K α). As condições de excitação da ampola que conduziram à emissão da radiação foram 50kV (alta tensão) e 30mA (corrente de filamento). Este aparelho estava equipado com uma célula de alta temperatura de atmosfera controlada, cujo arrefecimento era efectuado por um fluxo contínuo de água, sendo a admissão dos gases feita pelo topo da campânula e o seu escape pela parte inferior da mesma. Esta célula foi previamente alinhada no goniómetro antes da realização dos ensaios. O diagrama do sistema experimental encontra-se na Figura 2.6.

O controle de temperatura foi efectuado através de um controlador Eurotherm usando-se termopares de medida e controlo de Pt e Pt-Rh 13%. As amostras foram aquecidas por um forno com estrutura e enrolamento em platina, cujo espaçamento permitia a passagem do feixe de raios X. De modo a evitar a dissipação de calor, usaram-se dois “tambores” cilíndricos revestidos com folhas de Ni, cuja função foi actuar como escudos térmicos de protecção ao forno e como filtros de radiação.

Este aparelho estava munido de um sistema de registo e tratamento de dados computadorizado, que permitia o registo e tratamento dos dados com *software* apropriado.

O sistema de segurança consistia em escudos protectores que rodeavam a zona da fonte de radiação e percurso do feixe de raios X, em direcção à célula contendo o porta amostras. Os mesmos, uma vez fechados, impediam a radiação de se dispersar para além dessa zona. Esses escudos, sob a forma de “portas”, estavam situados no limite exterior do aparelho e podiam ser feitos deslizar manualmente, ao longo de calhas, permitindo assim o acesso à célula e/ou ao controlador de temperatura (antes ou depois dos ensaios).

As amostras analisadas (carvão impregnado com 4% de metal ou 4%+4% no caso das misturas binárias) estavam sob a forma de pó, sendo a sua compactação efectuada com a ajuda de um colóide “invisível” na gama de ângulos de difracção estudada (valores de 2θ entre 10° e 70°). Esse composto formava uma “pasta”, que era colocada no porta amostras de platina perfurado, em cuja “bainha” se introduzia o termopar.

Os ensaios iniciais foram efectuados à temperatura ambiente, seguindo-se o pré-tratamento a 500°C (decomposição do sal precursor), em gás inerte, durante meia hora. Após esse tempo, efectuaram-se novos ensaios, que permitiram o cálculo da dispersão metálica pela fórmula de Scherrer [62]. As amostras foram seguidamente arrefecidas a 100°C e o Ar foi trocado pelo

gás reaccional (misturas de 0.5% ou 5% de NO ou N₂O em Ar ou CO₂), procedendo-se aos ensaios a várias temperaturas, em patamares isotérmicos, seguidos de rampas de aquecimento a 10°C/min até ao patamar isotérmico do próximo ensaio, até um máximo de 800°C. No final de cada ciclo efectuou-se novo ensaio à temperatura ambiente da amostra arrefecida (*cooling*). Todos os ensaios foram efectuados nas mesmas condições dos estudos cinéticos. Realizaram-se ainda ensaios dos vários sistemas em atmosfera inerte, nas mesmas condições que os realizados com gás reagente, como termo de comparação.

A identificação dos compostos fez-se utilizando as fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1967).

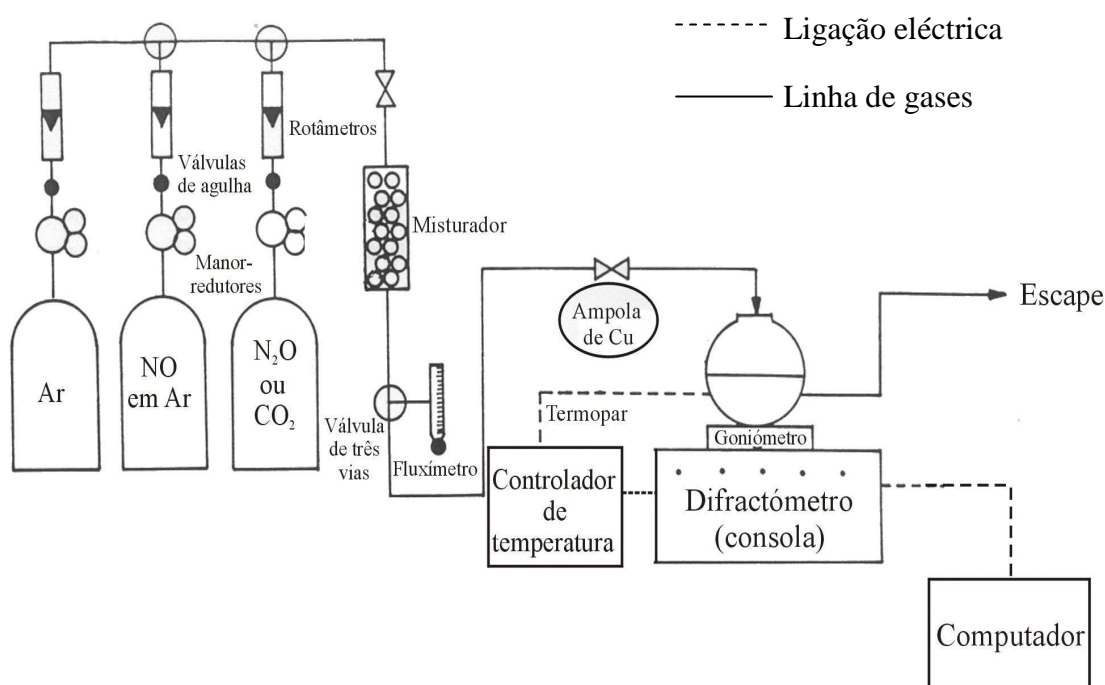


Figura 2.6. – Diagrama do sistema experimental usado na realização dos ensaios de difracção de raios X *in situ* (adaptado de [2]).

2.7. REACÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Realizaram-se ensaios de reacção a temperatura programada, usando um reactor de leito fixo, em sílica, onde se colocaram as amostras de carvão a analisar. Usou-se um aparelho de TPD/TPR 2900 da Micromeritics para permitir a passagem dos gases de análise pelo leito do reactor, aproveitando-se o forno e o controlador de temperatura nele existentes, de modo a fazer o aquecimento com programação de temperatura.

Os gases efluentes foram separados e analisados usando um aparelho de GC/MS Fisons MD800, equipado com uma coluna do tipo GS-Molesieve (30mx0.541mm). Este aparelho estava munido de um sistema de registo e tratamento de dados computadorizado que permitia o lançamento dos ensaios automaticamente e o registo e tratamento dos dados com *software* apropriado. O diagrama do sistema experimental encontra-se na Figura 2.2.

Com vista à eliminação de limitações difusionais, efectuaram-se experiências prévias com a amostra de carvão impregnada com 4%Co usando 0.5%NO em He como gás reagente, fazendo variar o caudal, a velocidade de aquecimento e a massa da amostra. Verificou-se que se deveria usar um caudal, massa e velocidade de aquecimento de 3.3 cm³/s, 20 mg e 2°C/min, respectivamente. Estes ensaios de optimização encontram-se descritos no Anexo A.

As amostras foram previamente tratadas em He, a 500°C, durante meia hora (tempo verificado previamente em ensaios efectuados nas microbalanças como sendo mais do que suficiente para que não houvesse variação de peso nas amostras). Após esse tempo, arrefeceram-se as amostras até à temperatura ambiente, seguindo-se um aquecimento com programação de temperatura (2°C/min) até cerca de 950°C, em CO₂ ou em misturas de 0.5%NO ou 0.5%N₂O em He, consoante o tipo de ensaios. Efectuaram-se análises dos produtos de reacção, a vários valores de temperatura, por GC/MS.

Realizaram-se também ensaios com amostras de carvão sem catalisador e impregnadas com Ba, usando 0.5%NO em He como gás reagente, fazendo-se variar o tempo espacial (W/F_{NO}), às temperaturas de 400°C e 700°C. Os modelos propostos foram então ajustados aos resultados cinéticos (obtidos a essas temperaturas), por meio de regressões não lineares, através do programa “Scientist”.

2.8. ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE SO₂

Os ensaios de adsorção e dessorção de SO₂ foram realizados num reactor de leito fixo, em pyrex, com ranhura especial para introdução do termopar, ficando este ao nível da amostra, quase assente na placa porosa. O gás passava, a 1.8 cm³/s, através da placa porosa do reactor onde se encontrava a amostra de carvão, borbulhando seguidamente em frascos lavadores contendo H₂O₂, cujo conteúdo era posteriormente titulado. Havia dois frascos destes em linha, sendo o gás desviado de um para o outro através de uma válvula de três vias. Assim,

enquanto o gás borbulhava num deles, o outro podia ser aberto e a amostra recolhida para um recipiente e novo conteúdo de peróxido adicionado, permitindo retirar pontos ao longo do tempo. Utilizou-se 0.5% de SO₂ em Ar no caso da adsorção e apenas Ar no caso da dessorção. O diagrama do sistema experimental encontra-se na Figura 2.7.

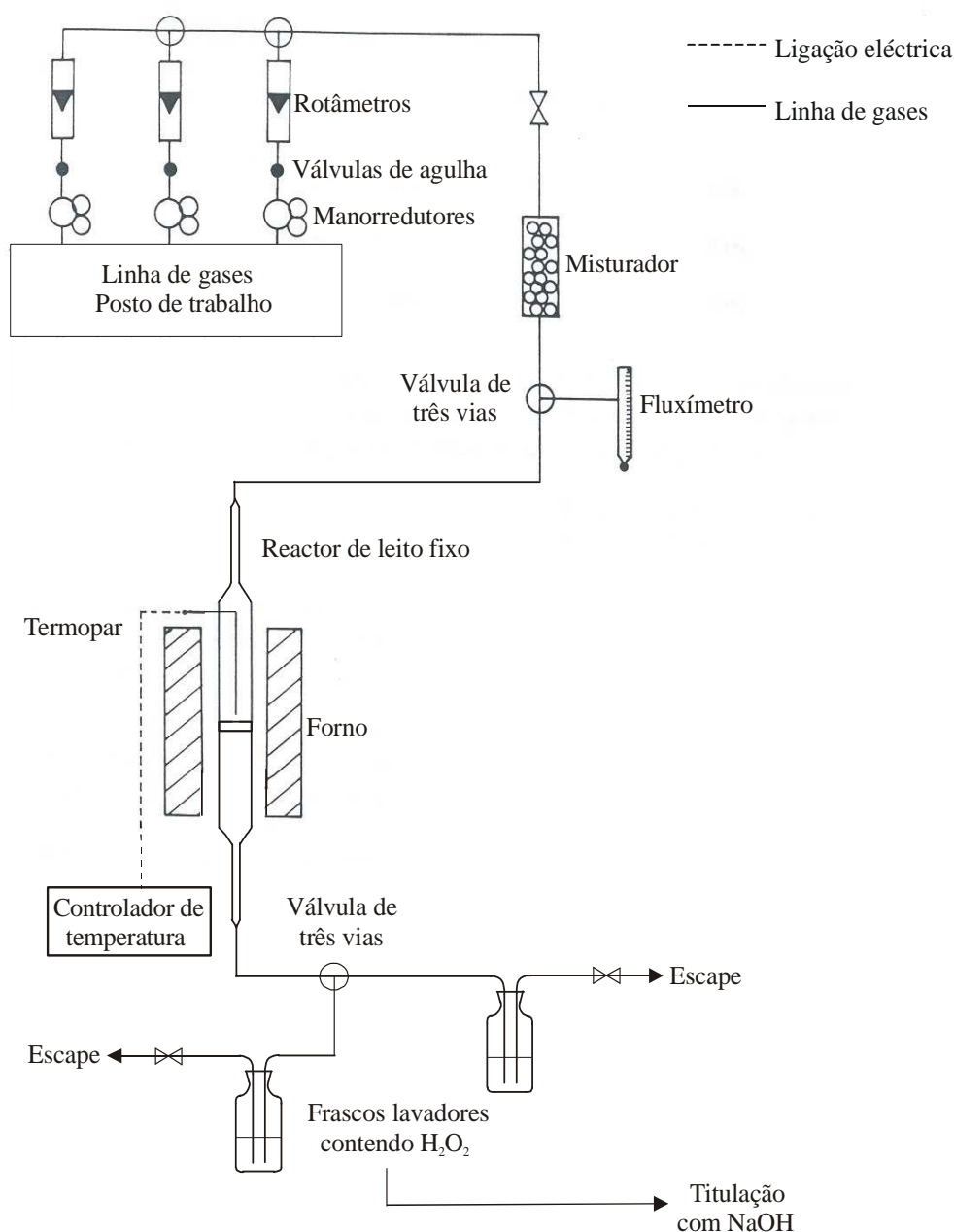


Figura 2.7. – Diagrama do sistema experimental usado na realização dos ensaios de adsorção de SO₂.

O aquecimento foi efectuado por meio de um forno semelhante aos atrás descritos (na preparação das amostras de carvão a partir de caroços de pêssago), aberto em ambas as extremidades. A temperatura foi medida através de um termopar do tipo K, colocado na

ranhura especial do reator. O controle de temperatura foi efectuado através de um controlador do tipo Rex-C100.

Para os ensaios de adsorção, usaram-se 0.15 g de amostra, que foi pré-tratada a 500°C, durante meia hora, em atmosfera inerte (Ar). Após o pré-tratamento, desceu-se a temperatura até ao valor pretendido para o ensaio a realizar (20°C-150°C) e deixou-se passar a mistura de 0.5% de SO₂ em Ar durante 2 horas, a 1.8 cm³/s. Durante esse tempo, retiraram-se pontos de 15 em 15 minutos aproximadamente (desviando o caudal para diferentes frascos lavadores cujo conteúdo era titulado e substituído por nova solução, conforme atrás descrito).

A quantidade de SO₂ quantificou-se fazendo borbulhar o gás num frasco lavador contendo cerca de 50 ml de uma solução de 5% de H₂O₂, que se titulou com uma solução de NaOH 0.01N, usando como indicador do ponto final da titulação o “Indicador Universal de pH líquido” (E. Merck). A quantidade de SO₂ adsorvida no carvão foi obtida por diferença entre a concentração inicial de SO₂ e a determinada por titulação.

Testou-se ainda a adsorção com diferentes concentrações iniciais de SO₂ (1% a 4%), a várias temperaturas (20°C, 50°C, 100°C, 130°C e 150°C), para as amostras que exibiram maiores capacidades de adsorção.

Também foi possível obter a quantidade de SO₂ dessorvida ao longo do tempo, mudando o gás para Ar e titulado a solução onde este gás inerte borbulhava, após ter passado pela amostra com SO₂ adsorvido. Estudos de TPD mostraram que o pico referente à dessorção de SO₂ surgia a temperaturas superiores a 200°C, todavia na prática, só se conseguiu verificar dessorção a 350°C.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ACTIVADO E DOS CATALISADORES SUPORTADOS

3. 1. CARVÃO COMERCIAL

No presente trabalho usou-se um carvão comercial Charcoal Activated GR MERCK (com um tamanho de partículas de 30 μm , 1% de cinzas e 10% de humidade), que foi impregnado com 4%Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Ni, V e respectivas misturas binárias.

3.1.1. ADSORÇÃO DE N_2 A 77K

Caracterizou-se, por adsorção de N_2 a 77K, o carvão comercial original e também as amostras impregnadas com os vários metais e misturas binárias que revelaram melhores resultados neste trabalho.

A Tabela 3.1 mostra que, de um modo geral, a área específica e o volume total de poros diminuíram depois da impregnação das amostras de carvão. O catalisador penetrou dentro dos poros do suporte, originando uma diminuição da área específica. Assim os catalisadores que parecem ter maior dispersão no interior do carvão são o Mg, Co e Ni, pois apresentam os valores mais baixos de área específica e de volume do poros. Por outro lado, catalisadores como o Fe e o Pb, que causaram uma diminuição não tão acentuada da área específica, parecem estar mais à superfície do suporte.

Em relação às misturas binárias, as que apresentaram menores valores de áreas específicas foram 4%V+4%Mg e 4%Ba+4%Mn, sugerindo que houve penetração nos poros. As misturas 4%Ni+4%V e 4%Pb+4%Fe parecem ter ficado à superfície do carvão.

Lu *et al.* observaram que as amostras de carvão activado impregnadas com Co e Cu apresentavam decréscimo na área específica e no volume de poros em relação à amostra de carvão sem catalisador, sugerindo a penetração nos poros [164].

Tabela 3.1. – Resultados obtidos para a caracterização das amostras, de carvão comercial original impregnado com catalisadores ou misturas binárias por adsorção de N₂ a 77K.

AMOSTRA	Área BET (m ² /g)	Área Lang. (m ² /g)	Área Ext. (m ² /g)	Vol.Tot. Poros (cm ³ /g)	Vol. Microp. (cm ³ /g)
Sem catalisador	1081	1289	128	0.67	0.22
4%Ba	725	1080	75	0.50	0.15
4%Cu	736	1099	77	0.51	0.14
4%Co	597	892	55	0.42	0.13
4%Fe	885	1319	83	0.62	0.20
4%Mg	537	802	57	0.37	0.12
4%Mn	794	1183	71	0.54	0.18
4%Ni	639	954	67	0.45	0.16
4%Pb	800	1193	82	0.54	0.18
4%V	755	1124	71	0.50	0.15
4%Ba+4%Mn	366	549	31	0.28	0.10
4%Ba+4%Pb	712	1062	75	0.49	0.14
4%Ba+4%Fe	554	830	52	0.41	0.12
4%Ba+4%V	694	1034	71	0.48	0.14
4%V+4%Cu	613	913	67	0.42	0.13
4%V+4%Mg	224	346	21	0.19	0.06
4%V+4%Ni	1054	1568	111	0.68	0.22
4%V+4%Fe	600	892	62	0.43	0.15
4%Fe+4%Cu	697	1047	71	0.47	0.16
4%Cu+4%Ni	540	807	55	0.38	0.11
4%Pb+4%Co	555	828	50	0.39	0.12
4%Pb+4%Fe	771	1156	76	0.53	0.16

Verifica-se que, de um modo geral, o volume microporoso é cerca de um terço do volume total de poros, verificando-se que cerca de 30% dos poros são microporos. As isotérmicas de adsorção obtidas são do tipo I, características dos carvões microporosos, com histereses do tipo H4, características da geometria de poros tipo fenda [62] (Figura 3.1). A Figura 3.2 mostra a distribuição do tamanho de poros para a mesma amostra, verificando-se a predominância dos microporos. Quando se verifica a existência de microporos numa amostra, o modelo de BET não deve ser aplicado, devendo-se usar o modelo de Langmuir [56].

Para o carvão original obteve-se um PZC de 8.7, sendo portanto um carvão de natureza básica.

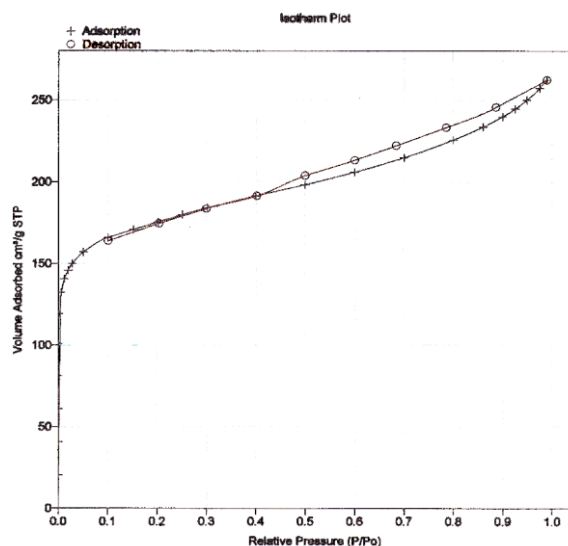


Figura 3.1. – Isotérmica de adsorção de N_2 a 77K para a amostra de carvão sem catalisador.

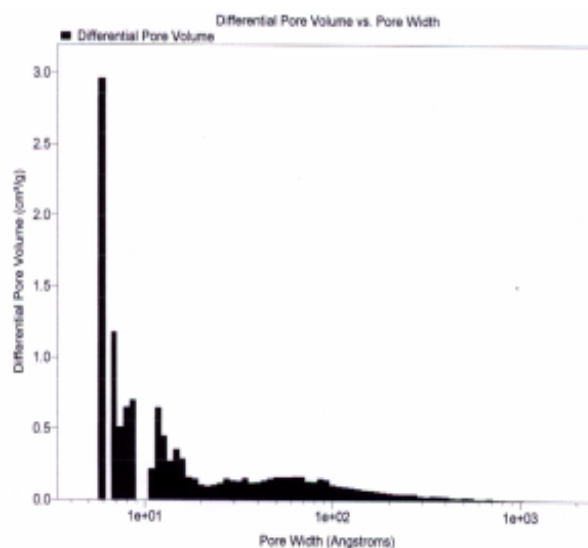


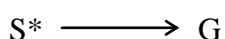
Figura 3.2. – Distribuição do tamanho de poros para a amostra de carvão sem catalisador.

3.1.2. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Conforme atrás referido, o carvão comercial original foi caracterizado por dessorção a temperatura programada (TPD), procedendo-se à desconvolução do espectro.

Neste trabalho a desconvolução dos espectros de TPD foi efectuada utilizando um modelo que, à semelhança dos modelos propostos por outros autores [67-70, 78, 80], considera que todos os processos que levam à decomposição são reacções de primeira ordem (o número de moléculas de CO ou CO_2 dessorvidas é proporcional ao número de grupos de superfície) e que obedecem à Lei de Arrhenius no que diz respeito à variação da velocidade com a temperatura. Considerou-se também todos os processos eram irreversíveis, logo que não ocorria readsorção (uma vez que estes processos correspondem a decomposições dos grupos pelo calor, estas aproximações são legítimas). Segundo Hall e Calo [196], a possibilidade de readsorção das espécies libertadas em centros superficiais enquanto se difundem pela estrutura porosa do material, introduz complicações adicionais na interpretação dos espectros de TPD. Contudo a maioria dos autores considera que a contribuição dessas reacções secundárias é desprezável para os espectros de TPD de CO e CO_2 [67, 73, 197].

O processo de dessorção pode ser representado da seguinte forma:



onde:

S^* - determinado grupo superficial do carvão,

G - gás (CO ou CO_2) liberto na decomposição de S^* .

Fazendo o balanço a S^* , para este processo semi-descontínuo, obtêm-se a equação de balanço material no grupo superficial S^* (3.1) e a equação de velocidade (3.2):

$$r_{S^*} W = \frac{dN_{S^*}}{dt} \quad (3.1)$$

$$-r_{S^*} = k_d N_{S^*} \quad (3.2)$$

onde:

W - massa de carvão activado,

r_{S^*} - velocidade de decomposição de S^* por unidade de massa de carvão,

N_{S^*} - concentração de grupos de natureza química S^* ,

k_d - constante de velocidade de dessorção de S^* , que está relacionada com a temperatura pela equação de Arrhenius:

$$k_d = A_{S^*} \exp \left(\frac{-E_{S^*}}{RT} \right) \quad (3.3)$$

em que:

A_{S^*} - factor pré-exponencial relativo ao processo de dessorção,

E_{S^*} - energia de activação,

R - constante dos gases perfeitos,

T - temperatura.

Igualando as equações (3.1) e (3.2) para r_{S^*} e substituindo k_d pela expressão dada pela equação (3.3), tem-se que:

$$-\frac{dN_{S^*}}{dt} = W A_{S^*} \exp \left(\frac{-E_{S^*}}{RT} \right) N_{S^*} \quad (3.4)$$

Assumindo a não acumulação de G , o balanço molar resulta na seguinte equação:

$$F_G = r_G W \quad (3.5)$$

em que:

F_G - caudal molar de G na corrente efluente por unidade de massa de carvão,

r_G - velocidade de formação de G.

Considerando o equilíbrio dinâmico entre os grupos de superfície desorvidos e as moléculas da fase gasosa, resulta:

$$r_G = -r_{S^*} \quad (3.6)$$

ou seja:

$$F_G = -\frac{dN_{S^*}}{dt} \quad (3.7)$$

Combinando as equações (3.4) e (3.6) tem-se:

$$F_G = W A_{S^*} \exp\left(\frac{-E_{S^*}}{RT}\right) N_{S^*} \quad (3.8)$$

uma vez que:

$$T = T_0 + \beta t \quad (3.9)$$

em que:

T_0 - temperatura inicial,

β - velocidade de aquecimento,

resultando que:

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (3.10)$$

logo:

$$\frac{dN_{S^*}}{dt} = \frac{dN_{S^*}}{dT} \times \frac{dT}{dt} \quad (3.11)$$

Ao substituir o tempo pela temperatura na equação (3.4), através das equações (3.9) e (3.11), resulta:

$$-\frac{dN_{S^*}}{dT} = \frac{1}{\beta} W A_{S^*} \exp\left(\frac{-E_{S^*}}{RT}\right) N_{S^*} = F_G \frac{1}{\beta} \quad (3.12)$$

Assim a quantidade total de CO ou CO₂ que se liberta é igual à soma das quantidades do gás libertado devido à decomposição dos diferentes grupos de superfície que o originam:

$$F_{CO} = \sum_i F_{CO_i} \quad (3.13)$$

$$F_{CO_2} = \sum_j F_{CO_{2j}} \quad (3.14)$$

onde i e j são o número de grupos de superfície que originam CO e CO₂, respectivamente.

Para a desconvolução dos espectros de TPD usaram-se as equações (3.8) e (3.12) para cada grupo superficial do carvão e a equação (3.13) ou (3.14) para obter o ajuste final aos valores experimentais. Estas equações permitem ainda estimar os parâmetros cinéticos dos vários grupos que se decompõem, dentro da gama de temperaturas em que um dado ensaio é efectuado. Os parâmetros experimentais utilizados neste modelo foram N_{S^*} (quantidade inicial de S*), A_{S^*} e E_{S^*} . A variável independente é T e a variável dependente é N_{S^*} para cada curva.

O ajuste às curvas experimentais foi feito usando-se o programa Scientist® para Windows™. As equações diferenciais de primeira ordem, que descrevem o processo para cada tipo de grupos superficiais, foram resolvidas numericamente utilizando o método de Runge-Kutta, baseado no Teorema de Taylor. Para executar as iterações de ajuste numérico, utilizou-se o método de Stineman, minimizando o somatório dos quadrados dos desvios.

Os resultados obtidos para o carvão comercial apresentam-se nas Figuras 3.3 e 3.4 onde os símbolos (\square) correspondem aos pontos experimentais, a linha escura ao modelo ajustado (soma) e as linhas mais ténues às contribuições individuais de cada grupo de superfície. Os espectros obtidos foram ajustados de forma bastante satisfatória, tendo o ajuste sido feito por meio de cinco curvas distintas tanto para o CO como para o CO₂.

A Tabela 3.2. mostra a identificação das bandas obtidas às várias temperaturas, com base nos resultados obtidos por vários autores [67, 68, 71-76]. Os valores obtidos para a optimização dos parâmetros de desconvolução encontram-se no Anexo C (Tabela C.1).

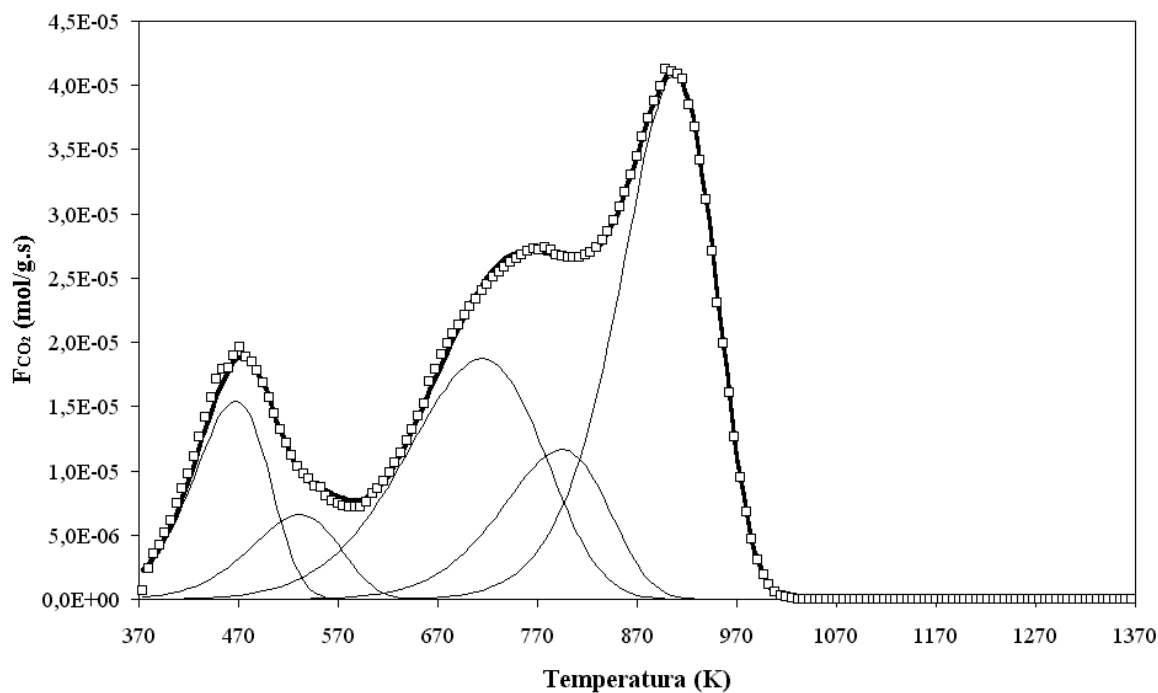


Figura 3.3. - Espectro de TPD desconvolucionado, mostrando a evolução de CO₂ ao longo da temperatura, para o carvão comercial MERCK.

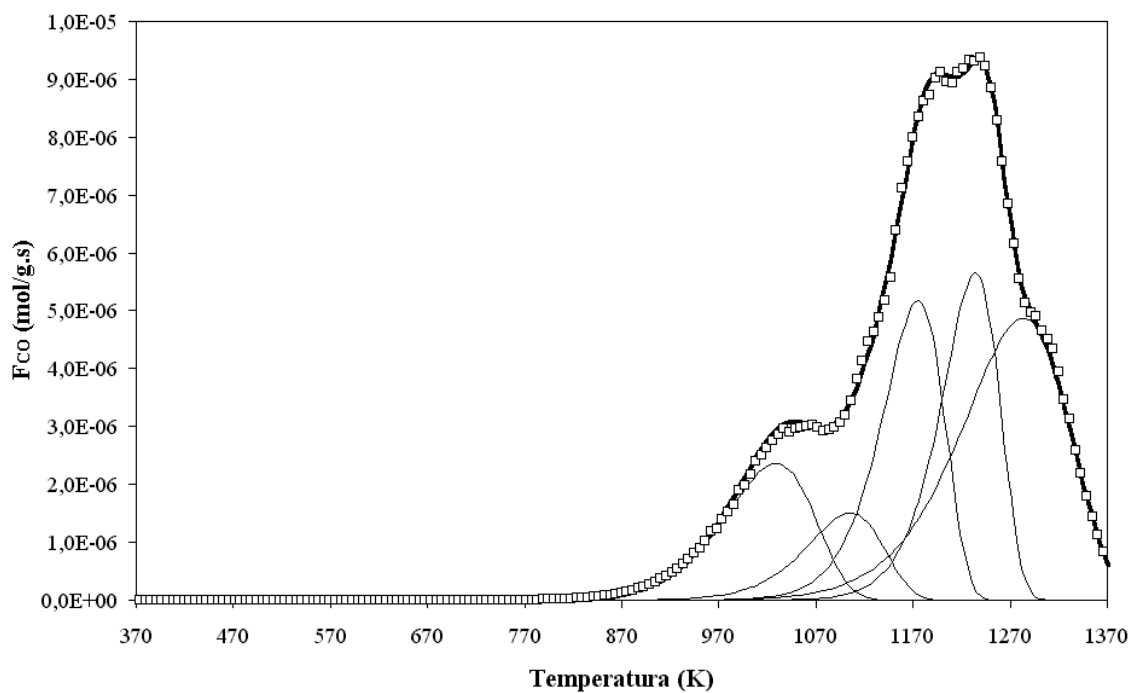


Figura 3.4. - Espectro de TPD desconvolucionado, mostrando a evolução de CO ao longo da temperatura, para o carvão comercial MERCK.

Tabela 3.2 – Identificação dos picos obtidos às várias temperaturas por desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial.

	T (K)	IDENTIFICAÇÃO	REFERÊNCIAS
CO₂ (pico 1)	≈ 470	Ácido Carboxílico forte	[71, 72]
CO₂ (pico 2)	≈ 535	Ácido Carboxílico fraco	[67, 72]
CO₂ (pico 3)	≈ 719	Lactona	[72, 75]
CO₂ (pico 4)	≈ 794	Lactona	[75]
CO₂ (pico 5)	≈ 900	Lactona	[67, 68, 73-75]
CO (pico 1)	≈ 1031	Carbonilo	[72, 75]
CO (pico 2)	≈ 1112	Carbonilo e/ou Quinona	[72, 75]
CO (pico 3)	≈ 1181	Carbonilo e/ou Quinona	[72, 75]
CO (pico 4)	≈ 1239	Carbonilo e/ou Quinona e/ou Pirona	[75, 76]
CO (pico 5)	≈ 1291	Pirona	[72]

3.1.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X *IN SITU* EM ATMOSFERA INERTE (N₂)

A realização de ensaios de difracção de raios X *in situ*, em atmosfera inerte, teve como objectivo identificar as fases presentes após o pré-tratamento a 500°C. e fazer uma estimativa “grosseira” da sua dispersão. Tal for efectuado a partir da fórmula de Scherrer [62]:

$$dp = \frac{\beta \lambda}{b \cos \theta} = \frac{6 y}{\rho S_M} \quad (3.15)$$

onde:

λ - comprimento de onda da radiação X (1.54 Å),

β - constante que depende da forma das cristalites (em geral igual a 1),

b - largura a meia altura da banda de difracção de raios X (em radianos),

θ - ângulo de Bragg,

y - fracção ponderal de metal no catalisador (grosseiramente considerada idêntica para todas as fases),

ρ - massa volúmica da fase (g/cm³),

S_M - área específica da fase (m²/g cat).

Sabendo S_M , a dispersão D_M é dada por:

$$D_M = \frac{S_M \cdot n_s}{N \cdot y / M} \quad (3.16)$$

onde:

n_s - número tabelado de átomos na superfície por unidade de área [62], grosseiramente considerado como sendo idêntico para todas as fases do mesmo catalisador,

N - número de Avogrado,

M – massa atómica relativa de cada fase.

O primeiro ensaio de cada sistema consistiu no varrimento das amostras à temperatura ambiente, obtendo-se unicamente a característica risca do carvão (valores de 2θ entre 20° - 25°) conforme se mostra da Figura 3.5. (ensaio obtido para o carvão comercial sem catalisador).

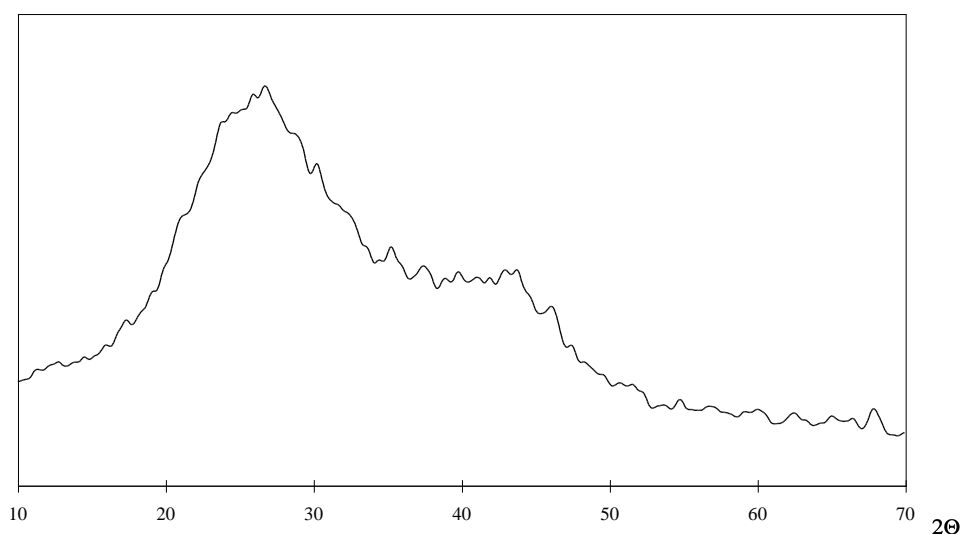


Figura 3.5. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão comercial, à temperatura ambiente, em atmosfera inerte.

As Figuras 3.6 a 3.14 mostram os ensaios efectuados após o pré-tratamento (durante 30 minutos a 500°C) para as amostras impregnadas com os vários catalisadores. A Tabela 3.3 mostra um resumo das fases identificadas para cada amostra, juntamente com os respectivos valores calculados dos diâmetros das partículas e dispersão.

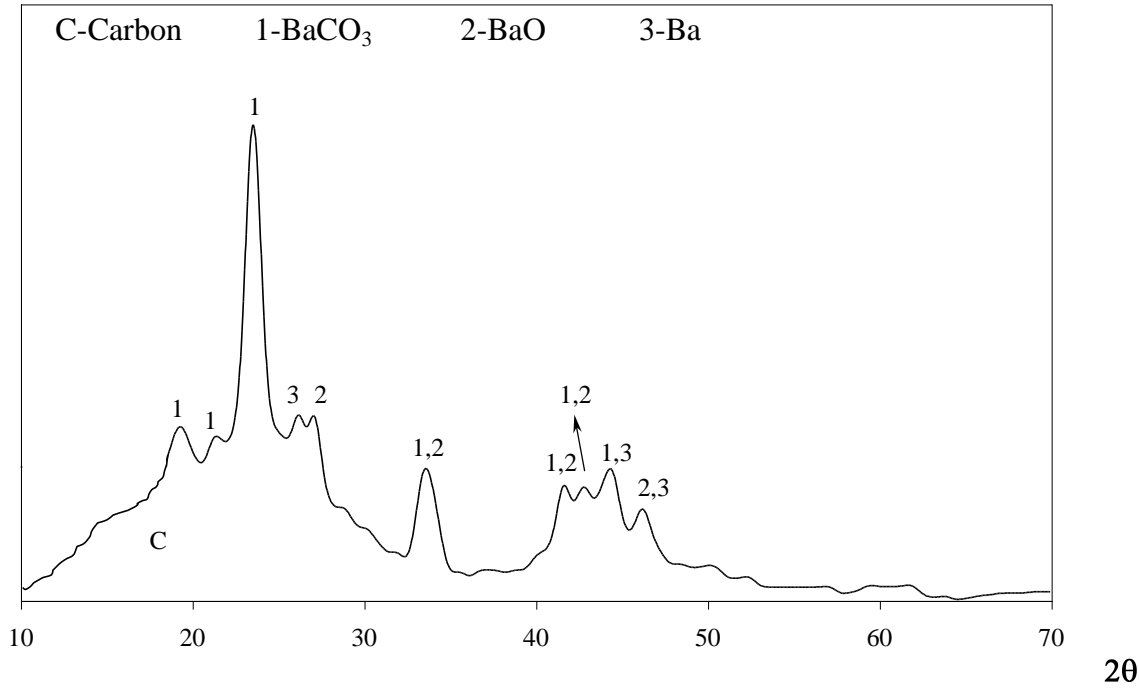


Figura 3.6. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Ba, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

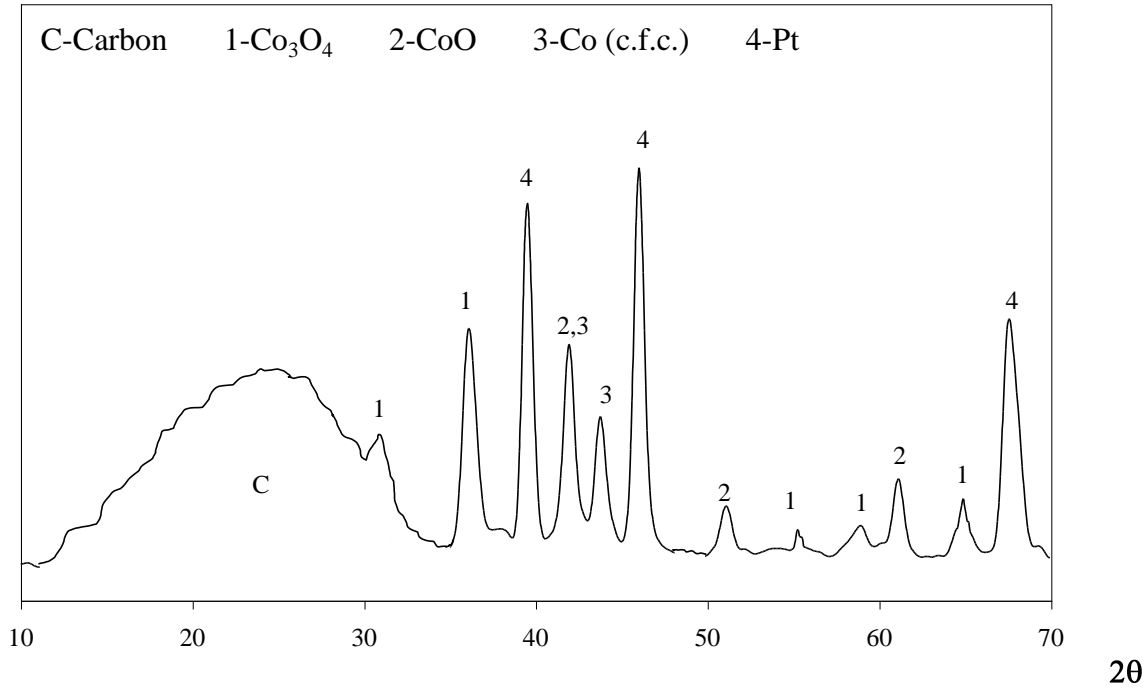


Figura 3.7. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Co, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

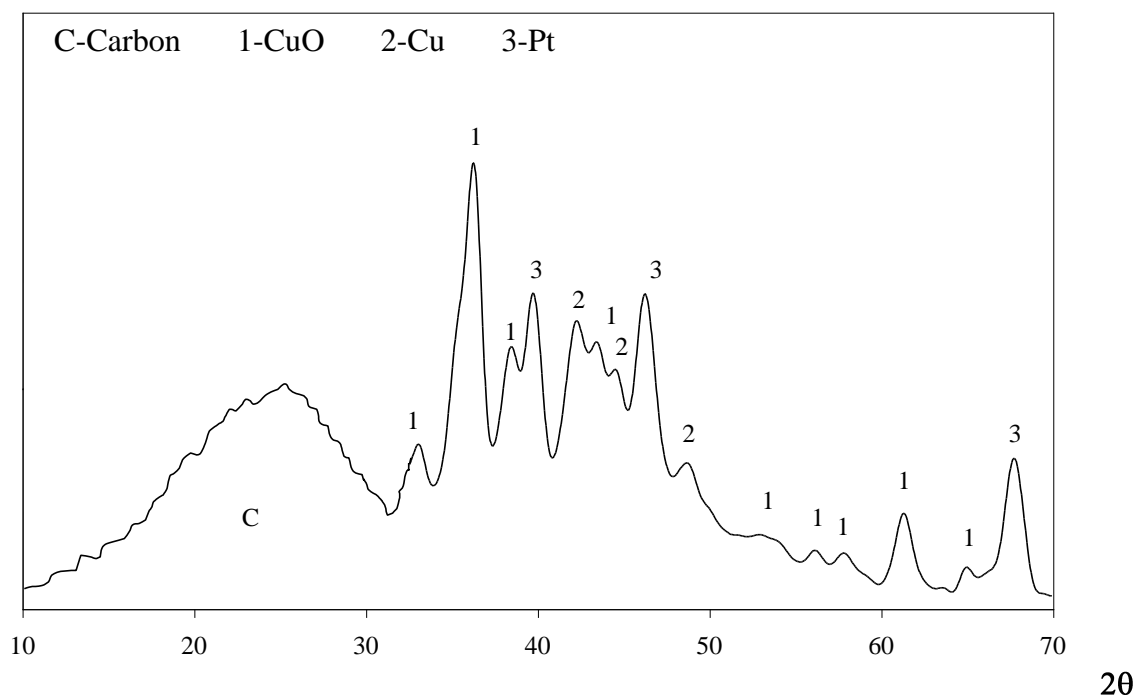


Figura 3.8. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Cu, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

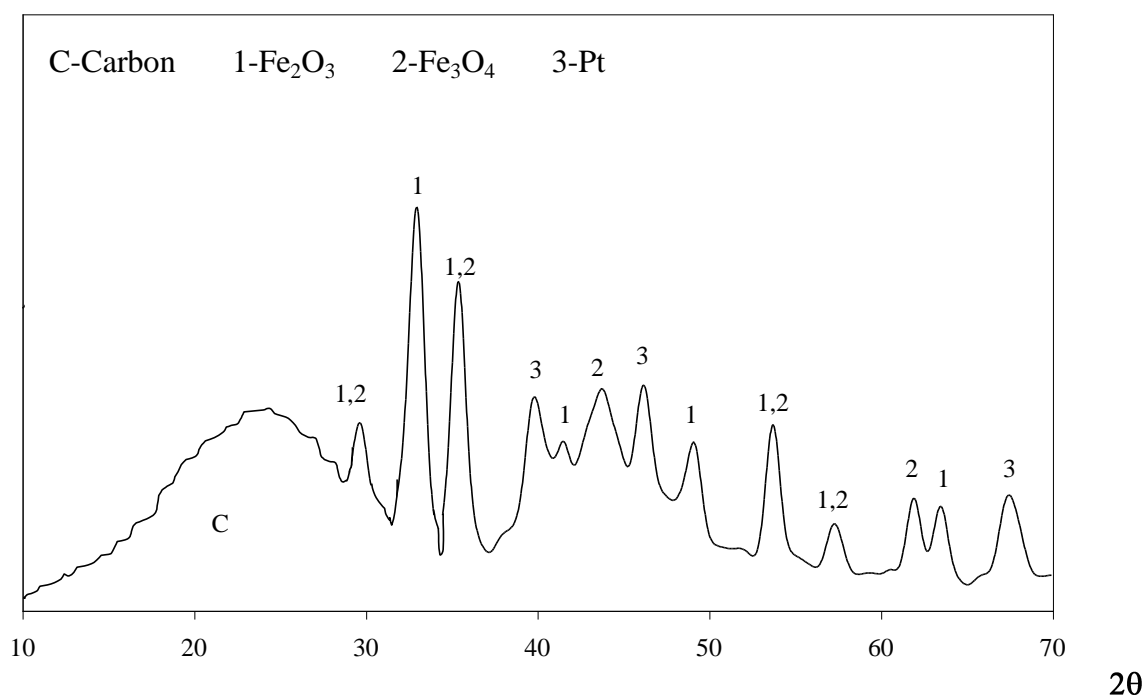


Figura 3.9. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Fe, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

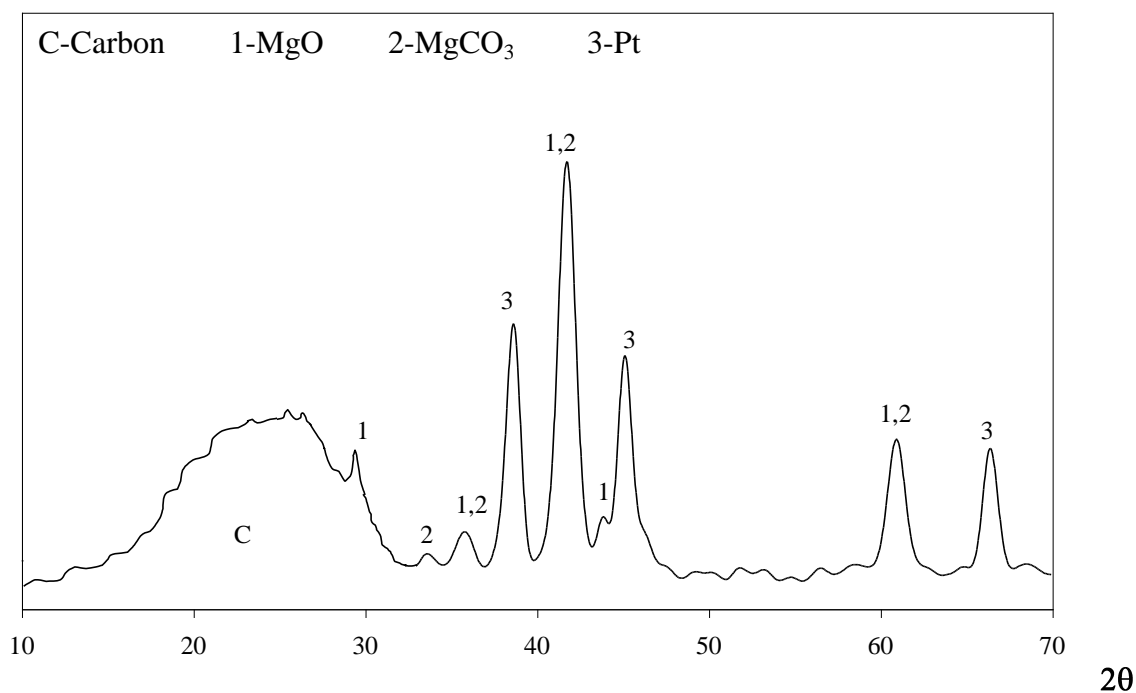


Figura 3.10. - Difratograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Mg, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

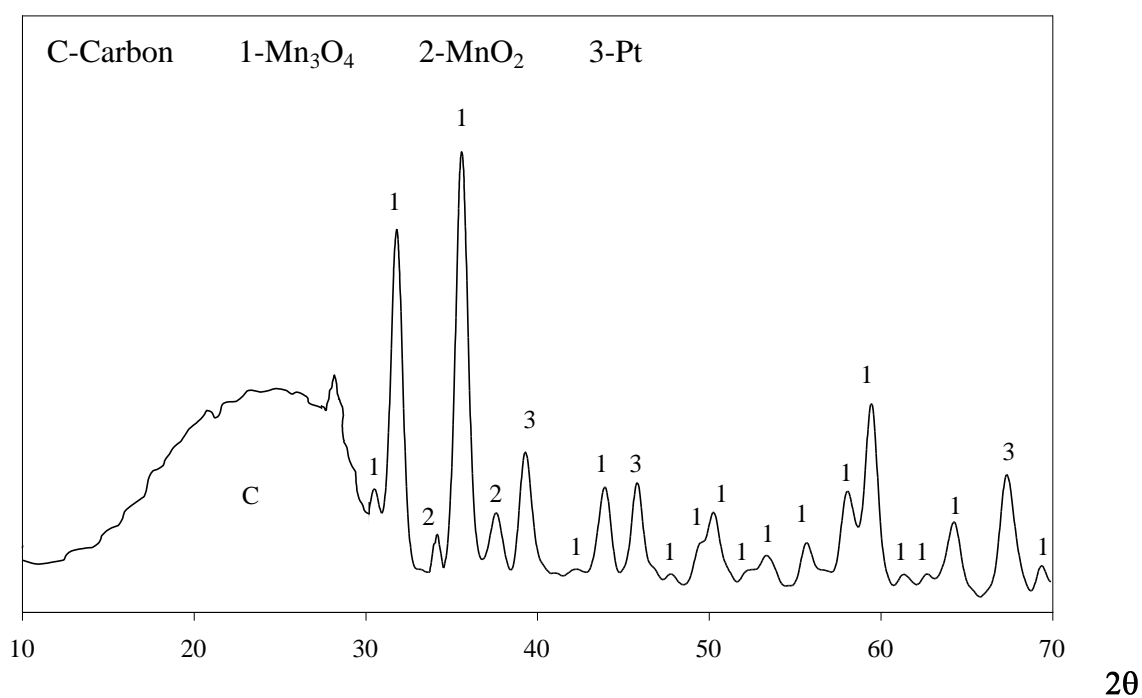


Figura 3.11. - Difratograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Mn, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

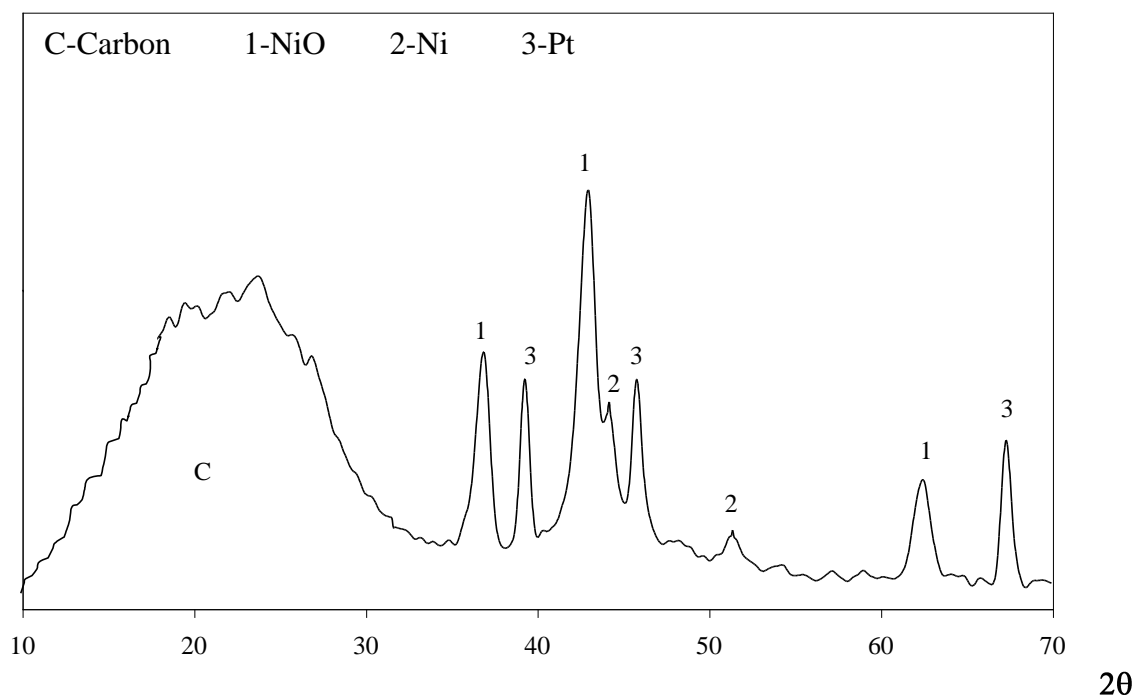


Figura 3.12. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Ni, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

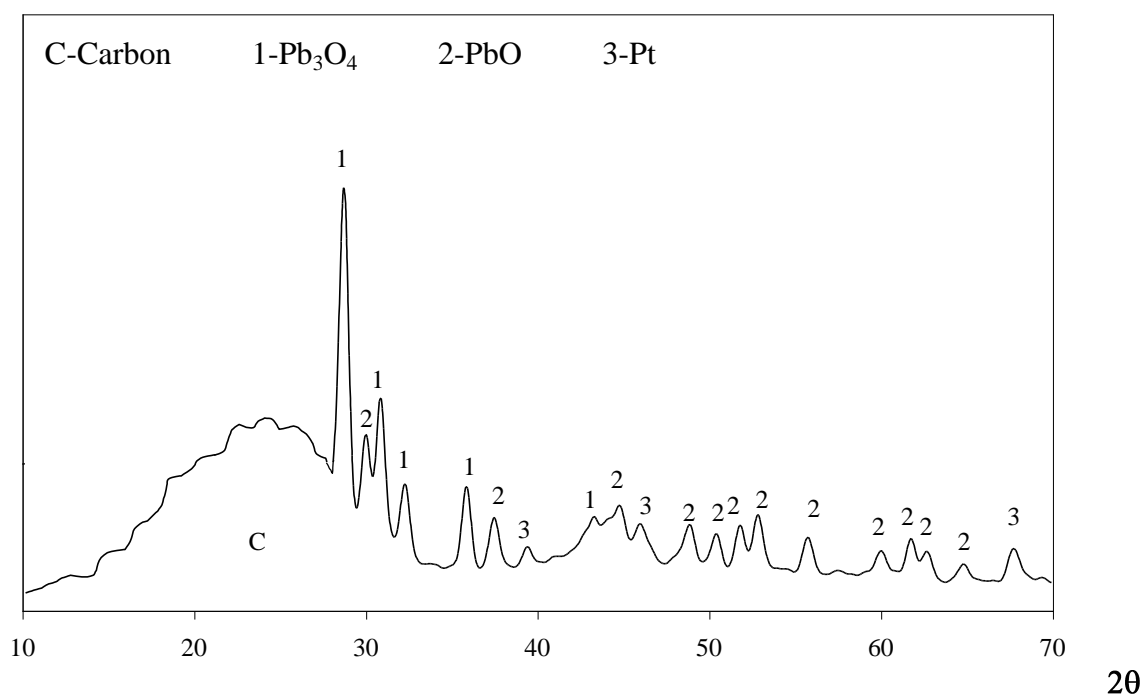


Figura 3.13. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Pb, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

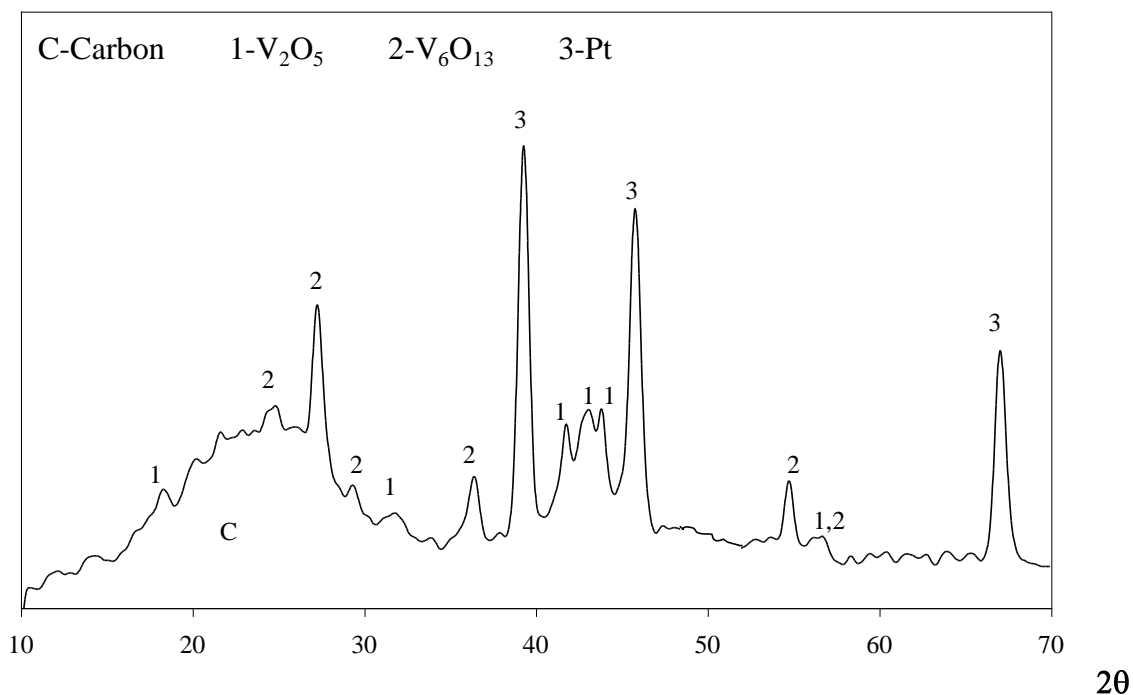


Figura 3.14. - Difractograma obtido por difração de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% V, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

Tabela 3.3 – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte das amostras impregnadas com vários catalisadores.

SAL PRECURSOR	FASES	dp (Å)	D_M (%)
Ba(CH₃COO)₂	BaCO ₃	137.1	50.2
	BaO	116.9	34.3
	Ba	90.6	64.7
(CH₃COO)₂Co.4H₂O	Co ₃ O ₄	176.4	25.5
	CoO	259.8	7.6
	Co	206.6	4.8
(CH₃COO)₂Cu.H₂O	CuO	74.3	24.3
	Cu	90.0	11.6
Fe(CH₃COO)₂	Fe ₂ O ₃	140.0	36.2
	Fe ₃ O ₄	120.6	60.0
(CH₃COO)₂Mg.4H₂O	MgCO ₃	155.8	26.4
	MgO	159.6	10.3
(CH₃COO)₂Mn.4H₂O	Mn ₃ O ₄	201.4	31.7
	MnO ₂	177.2	13.6
(CH₃COO)₂Ni.4H₂O	NiO	144.2	11.0
	Ni	148.9	6.8
Pb(CH₃COO)₄	Pb ₃ O ₄	230.9	48.8
	PbO	236.3	15.5
NH₄VO₃	V ₂ O ₅	144.3	55.5
	V ₆ O ₁₃	230.1	64.3

NOTA: dp – diâmetro de partícula, D_M – dispersão.

As Figuras 3.6 a 3.14 mostram que a risca do carvão (valores de 2θ entre 20° - 25°) é ainda visível em todos os sistemas após o pré-tratamento a 500°C . A esta temperatura o sal precursor decompõe-se sob a forma de óxidos (ou carbonatos, como nos casos do Ba e Mg), e estes são reduzidos pelo carvão.

Os picos referentes à platina, presentes em quase todos os difractogramas (excepto na amostra impregnada com Ba), são devidos à exposição do porta-amostras ao feixe de raios X, à medida que o aumento de temperatura provoca gaseificação parcial nas amostras de carvão. Estes picos podem também dever-se à forma como se compactou a amostra no porta amostras. A conjugação destes dois factores resulta na sua maior ou menor intensidade ou mesmo inexistência.

Verifica-se que, em geral, para as fases activas há predominância de picos estreitos, indicando a presença de cristalites grandes. Os valores obtidos para os diâmetros das cristalites situam-se entre 74 \AA para as partículas de CuO e 260 \AA para as partículas de CoO. Verifica-se que os maiores valores de dispersão se obtêm para as amostras impregnadas com 4%V, 4%Ba e 4%Fe.

As Figuras 3.15 a 3.23 mostram os ensaios efectuados após o pré-tratamento a 500°C , durante 30 minutos, para as amostras impregnadas com algumas misturas binárias de catalisadores que revelaram os melhores efeitos sinérgicos nos estudos com NO, N_2O e CO_2 . Estas misturas revelaram conter uma mistura das fases presentes nos sistemas impregnados com cada um dos catalisadores individuais (constituintes de cada mistura), não se identificando portanto novas fases.

As Tabelas 3.4 a 3.12 apresentam um resumo das fases identificadas e os valores dos diâmetros das partículas e dispersão calculados para cada mistura.

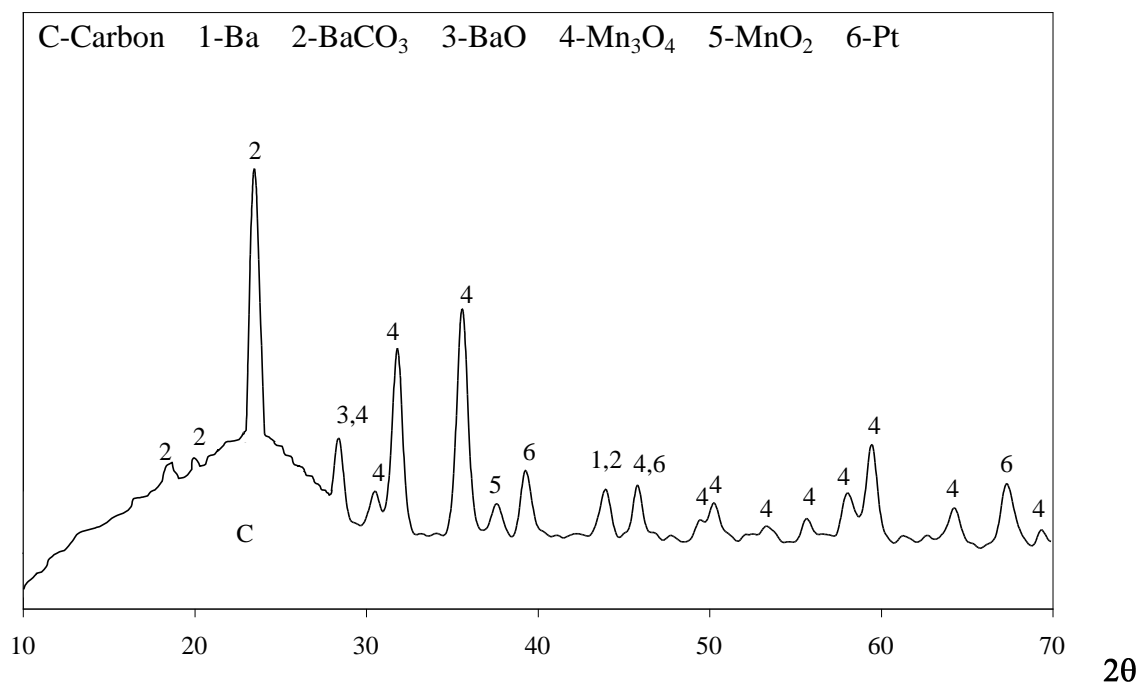


Figura 3.15. - Difractograma obtido por difração de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Mn, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

Tabela 3.4 – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Ba+4%Mn.

FASES	Diâm. partícula (Å)	Dispersão (%)
BaCO ₃	195.8	35.1
BaO	228.8	17.5
Ba	206.8	28.4
Mn ₃ O ₄	176.2	36.2
MnO ₂	202.6	11.9

Para a mistura 4%Ba+4%Mn (Figura 3.15 e Tabela 3.4), verificou-se que as partículas de BaO e Ba têm maiores dimensões (aproximadamente o dobro) que as mesmas fases da amostra impregnada apenas com 4%Ba (Figura 3.6 e Tabela 3.3). As partículas de Mn mantiveram os mesmos valores de diâmetro, por comparação com a amostra contendo apenas 4%Mn (Figura 3.11 e Tabela 3.3).

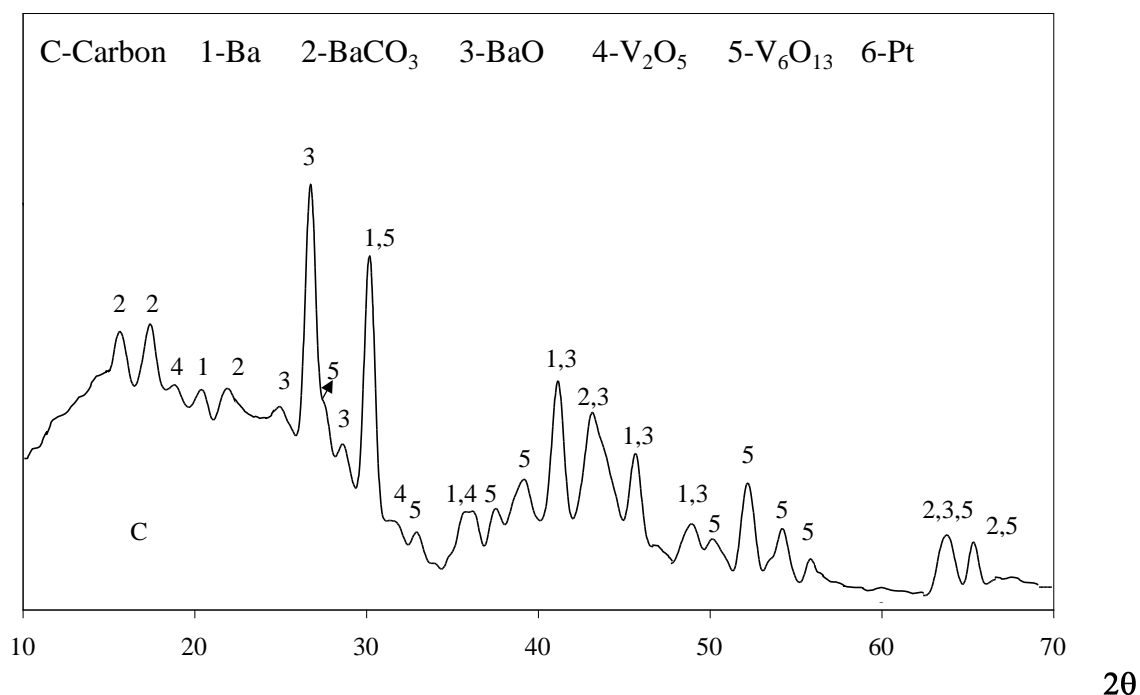


Figura 3.16. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%V, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

Tabela 3.5 – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Ba+4%V.

FASES	Diâm. partícula (Å)	Dispersão (%)
V ₂ O ₅	128.4	61.8
V ₆ O ₁₃	299.0	49.5
BaCO ₃	111.0	61.9
BaO	172.4	23.2
Ba	179.2	32.7

Relativamente à mistura 4%Ba+4%V (Figura 3.16 e Tabela 3.5), constatou-se que as cristalites de BaO e Ba aumentaram de tamanho (as de Ba para o dobro), em relação o sistema impregnado com 4%Ba (Figura 3.6 e Tabela 3.3). Para as partículas de V não se observaram variações significativas no tamanho em relação à amostra monometálica (Figura 3.14 e Tabela 3.3).

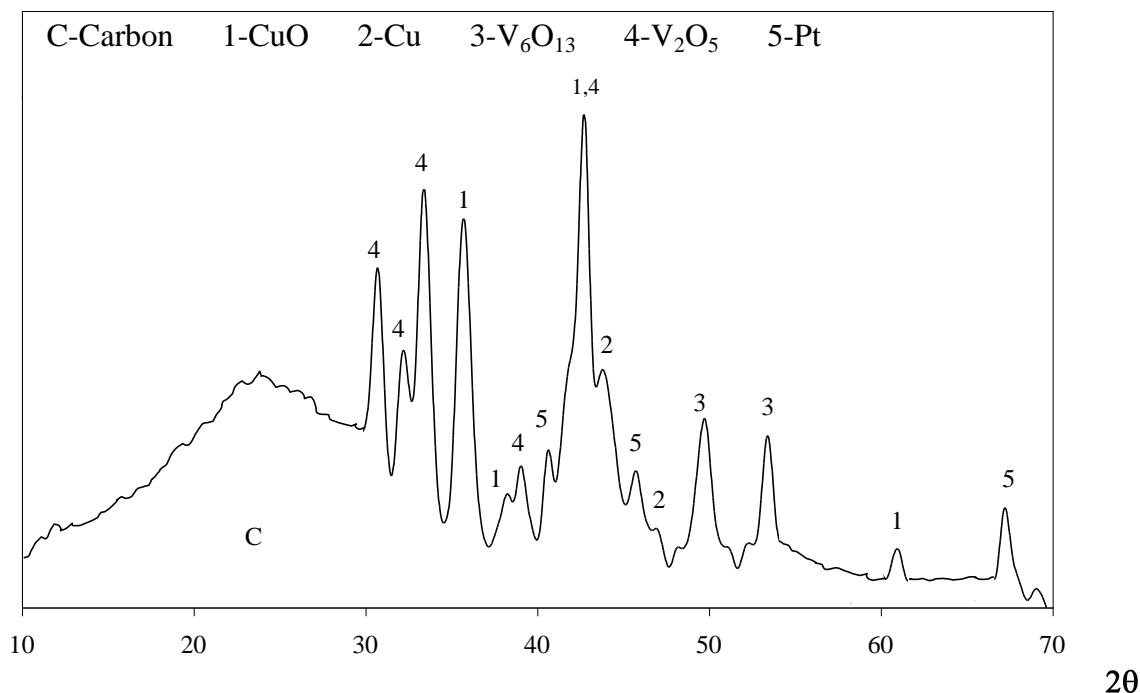


Figura 3.17. - Difractograma obtido por difração de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4% Cu+4% V, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

Tabela 3.6 – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4% Cu+4% V.

FASES	Diâm. partícula (Å)	Dispersão (%)
CuO	176.2	10.3
Cu	90.4	11.5
V ₂ O ₅	155.7	51.0
V ₆ O ₁₃	295.9	50.0

Para a mistura 4% Cu+4% V (Figura 3.17 e Tabela 3.6), as cristalites de CuO aumentaram para mais do dobro do tamanho, diminuindo a área e a dispersão respectivas para cerca de metade, comparando com o sistema com 4% Cu (Figura 3.8 e Tabela 3.3), no entanto não houve variação no tamanho das partículas de Cu. As partículas de V tiveram um ligeiro aumento em relação à amostra monometálica com 4% V (Figura 3.14 e Tabela 3.3).

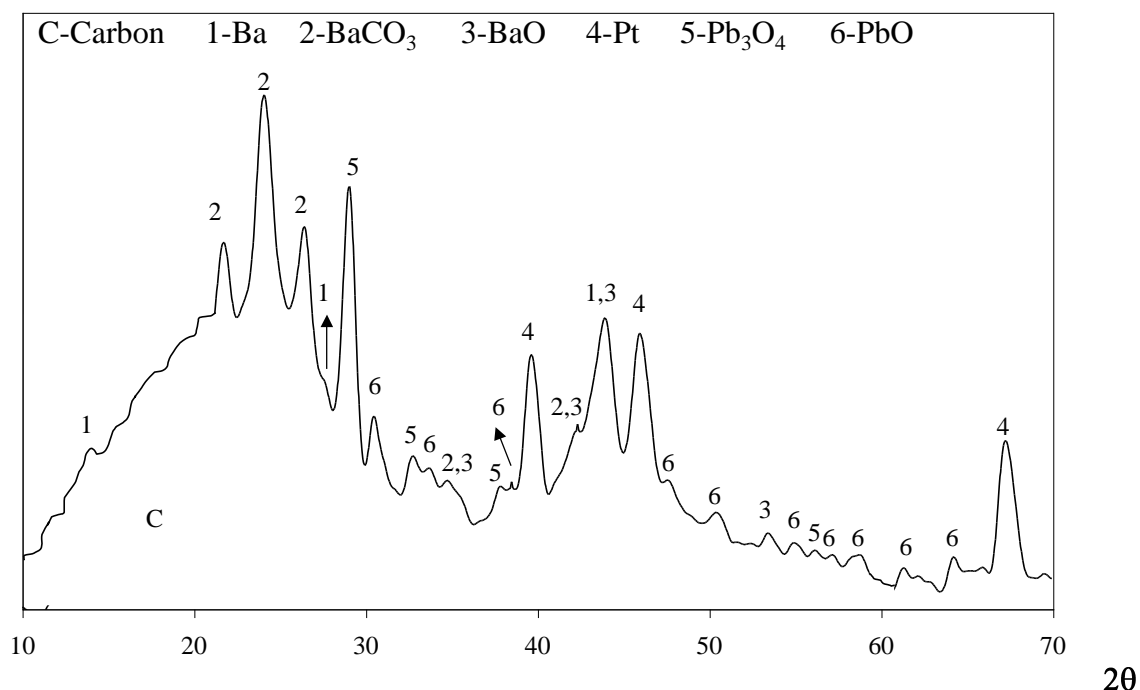


Figura 3.18. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Pb, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

Tabela 3.7. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Ba+4%Pb.

FASES	Diâm. partícula (Å)	Dispersão (%)
BaCO ₃	114.3	60.1
BaO	72.4	55.4
Ba	96.5	60.8
Pb ₃ O ₄	173.3	65.0
PbO	86.9	42.2

Para a mistura 4%Ba+4%Pb (Figura 3.18 e Tabela 3.7), verificou-se que as cristalites de BaCO₃ tiveram uma ligeira diminuição de tamanho, enquanto que as de BaO diminuíram para metade do valor e as de Ba não variaram muito, em relação ao sistema com 4%Ba (Figura 3.8 e Tabela 3.3). As partículas de Pb tiveram uma diminuição bastante acentuada em relação à amostra monometálica com 4%Pb (Figura 3.13 e Tabela 3.3).

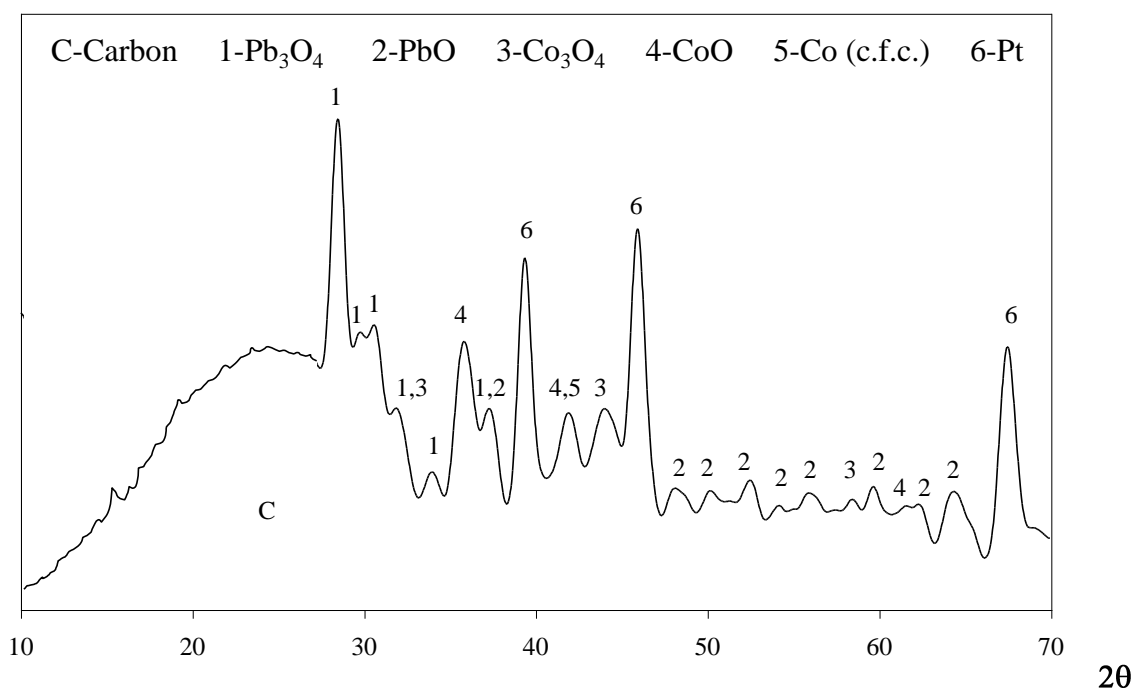


Figura 3.19. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Pb+4%Co, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

Tabela 3.8. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Pb+4%Co.

FASES	Diâm. partícula (Å)	Dispersão (%)
Co ₃ O ₄	72.4	62.2
CoO	117.5	16.9
Co	79.9	12.5
Pb ₃ O ₄	197.8	56.9
PbO	132.3	27.7

Para a mistura 4%Co+4%Pb (Figura 3.19 e Tabela 3.8), as partículas de Co tiveram uma diminuição bastante acentuada, comparando com o sistema com 4%Co (Figura 3.7 e Tabela 3.3), que se reflectiu num aumento da área e dispersão metálicas. As partículas de Pb (principalmente as de PbO) também diminuíram de tamanho em relação à amostra monometálica com 4%Pb (Figura 3.13 e Tabela 3.3).

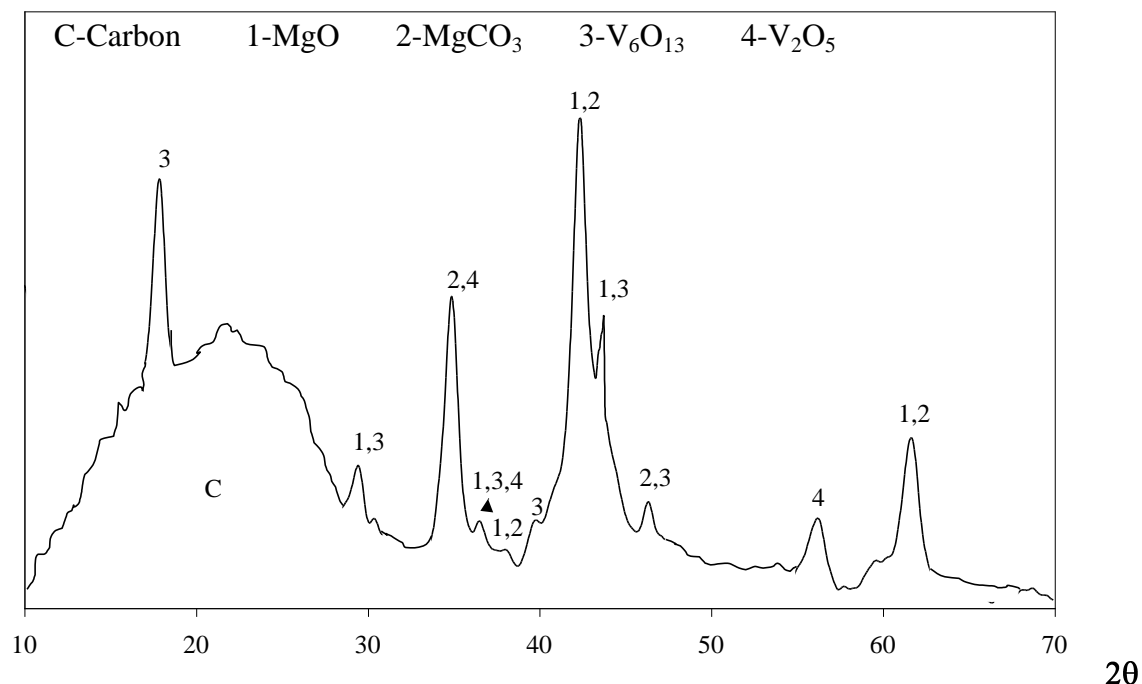


Figura 3.20. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Mg+4%V, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

Tabela 3.9. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Mg+4%V.

FASES	Diâm. partícula (Å)	Dispersão (%)
V ₂ O ₅	138.4	57.3
V ₆ O ₁₃	271.7	54.5
MgCO ₃	156.4	26.3
MgO	143.9	11.5

Na mistura 4%Mg+4%V (Figura 3.20 e Tabela 3.9), observou-se que as cristalites de BaCO₃ tiveram uma ligeira diminuição, enquanto que as de BaO diminuíram para metade do valor e as de Ba não variaram muito, em relação ao sistema com 4%Ba (Figura 3.8 e Tabela 3.3). As partículas de Pb diminuíram bastante de tamanho em relação à amostra monometálica com 4%Pb (Figura 3.13 e Tabela 3.3).

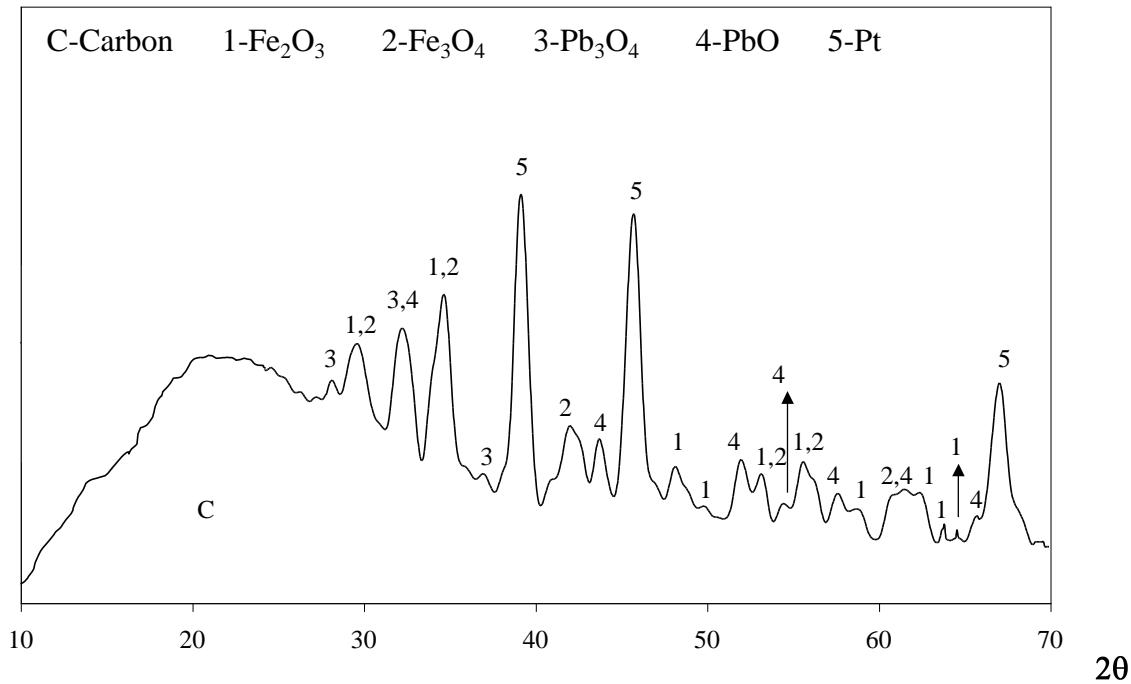


Figura 3.21. - Difractograma obtido por difração de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Pb+4%Fe, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

Tabela 3.10. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Pb+4%Fe.

FASES	Diâm. partícula (Å)	Dispersão (%)
Fe ₂ O ₃	140.6	36.0
Fe ₃ O ₄	119.9	60.3
Pb ₃ O ₄	199.6	56.4
PbO	144.6	25.3

Em relação à mistura 4%Pb+4%Fe (Figura 3.21 e Tabela 3.10), verificou-se que as partículas de Fe não variaram de tamanho em relação à amostra com 4%Fe (Figura 3.9 e Tabela 3.3). Ao contrário destas, as cristalites de Pb diminuíram de tamanho (as de PbO em maior escala), comparando com a amostra monometálica com 4%Pb (Figura 3.13 e Tabela 3.3).

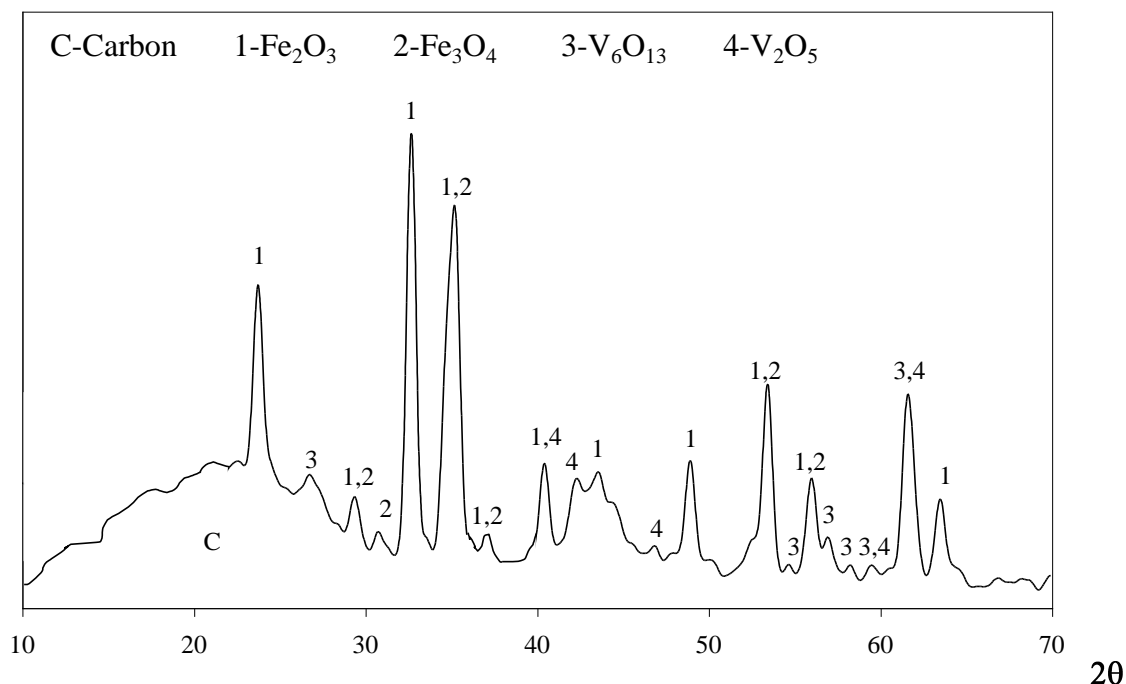


Figura 3.22. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%V, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

Tabela 3.11. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Fe+4%V.

FASES	Diâm. partícula (Å)	Dispersão (%)
Fe ₂ O ₃	279.7	18.1
Fe ₃ O ₄	176.0	41.1
V ₂ O ₅	204.3	38.8
V ₆ O ₁₃	260.5	56.8

Na mistura 4%V+4%Fe (Figura 3.22 e Tabela 3.11), as cristalites de Fe₂O₃ aumentaram para cerca do dobro do tamanho, em relação ao sistema com 4%Fe (Figura 3.9 e Tabela 3.3). As partículas de Fe₃O₄ também aumentaram mas não tão drasticamente. Também se verificou aumento de tamanho nas cristalites de V, comparando com a amostra monometálica com 4%V (Figura 3.14 e Tabela 3.3).

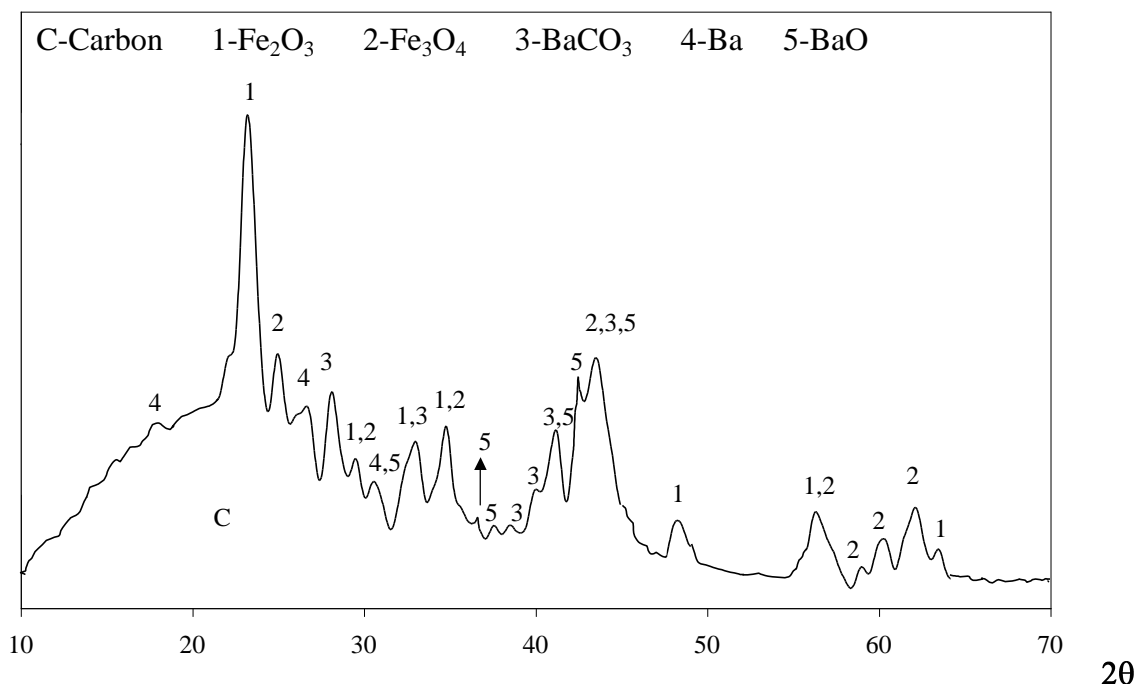


Figura 3.23. - Difractograma obtido por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%Ba, após 30 minutos de pré-tratamento a 500°C, em atmosfera inerte.

Tabela 3.12. – Identificação, diâmetros de partícula e dispersão das fases presentes após o pré-tratamento a 500°C em atmosfera inerte da amostra impregnada com a mistura binária de 4%Ba+4%V.

FASES	Diâm. partícula (Å)	Dispersão (%)
Fe ₂ O ₃	114.2	44.4
Fe ₃ O ₄	127.9	56.5
BaCO ₃	138.4	49.7
BaO	119.5	33.5
Ba	86.2	68.0

Quanto à mistura 4%Ba+4%Fe (Figura 3.23 e Tabela 3.12), as partículas de Ba não variaram muito, em relação ao sistema com 4%Ba (Figura 3.6 e Tabela 3.3), em relação ao tamanho, área e dispersão. As partículas de Fe tiveram uma ligeira diminuição em relação à amostra impregnada com apenas 4%Fe (Figura 3.9 e Tabela 3.3), que se reflectiu na diminuição da área e dispersão das mesmas.

As Figuras 3.24 a 3.41 mostram os difractogramas obtidos em N₂ às várias temperaturas, com os compostos presentes já identificados, para sistemas mono e bimetalicos (que apresentaram os maiores efeitos sinérgicos na conversão de NO, N₂O e CO₂). Apresenta-se também o ensaio à temperatura ambiente (risca do carvão) seguido dos ensaios às várias temperaturas, após o pré-tratamento descrito.

No Anexo B encontra-se uma listagem das fases detectadas por difracção de raios X *in situ* e das respectivas temperaturas de fusão.

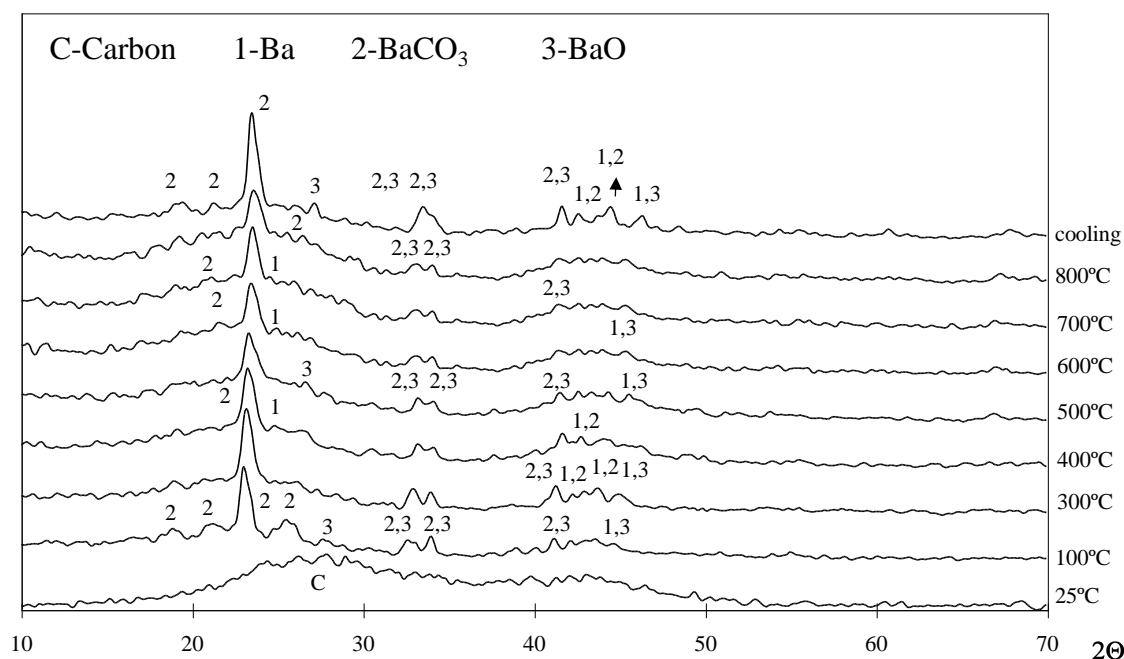


Figura 3.24. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Ba, em atmosfera inerte.

Verifica-se que para a amostra impregnada com 4%Ba praticamente todas as fases presentes após o pré-tratamento (BaCO₃, BaO e Ba) se mantêm até 800°C e após arrefecimento da amostra (cooling). Muitas das riscas características destas fases são quase coincidentes, logo alguns dos picos observados podem corresponder a uma ou outra fase identificada, ou mesmo às duas (como o caso do BaCO₃ e BaO). Os picos tornam-se menos intensos para todas as fases à medida que a temperatura aumenta, o que sugere fusão do catalisador. O pico atribuído ao BaCO₃ (2θ ≈ 23°) torna-se mais intenso e mais fino após o arrefecimento, o que parece sugerir que houve aumento do tamanho destas partículas. Baker *et al.* mostraram num dos seus estudos da reacção de oxidação da grafite, que o BaO se fundia e espalhava na superfície da mesma, promovendo a gaseificação por recessão de arestas [97].

Alguns picos mostram desvios para valores de 2θ mais baixos, à medida que a temperatura aumenta, o que revela uma expansão da rede cristalina.

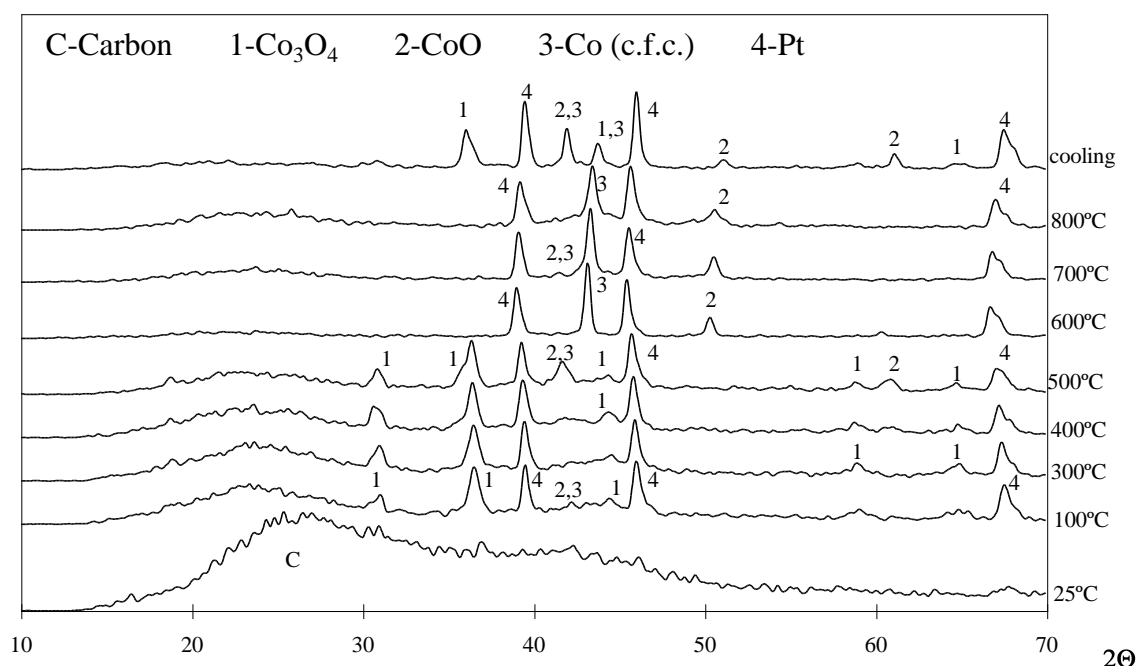


Figura 3.25. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Co, em atmosfera inerte.

Para a amostra impregnada com 4%Co, verifica-se que a partir de 600°C deixa de se detectar Co_3O_4 , mas que este torna a aparecer após o arrefecimento da amostra. Este facto sugere que esta fase funde a 600°C, deixando de ser visível por difracção de raios X. A essa mesma temperatura surgem um pico de Co ($2\theta \approx 42^\circ$) e outro de CoO ($2\theta \approx 50^\circ$), que vão diminuindo de intensidade à medida que a temperatura aumenta, sugerindo que há fusão destas fases.

McKee num dos seus trabalhos [94] observou que as partículas de CoO sulcavam canais irregulares no plano basal da grafite, a cerca de 700°C. Estas partículas, segundo o mesmo autor, assemelhavam-se a gotículas que rolavam continuamente na superfície da grafite e mudavam constantemente de forma durante o movimento. McKee sugere ainda que apesar do ponto de fusão deste metal ser acima de 1400°C, as gotículas em movimento poderiam também ser do metal parcialmente fundido [94].

Pela observação da Figura 3.26, referente à amostra impregnada com 4%Cu, verifica-se que acima de 700°C a maioria dos picos referentes ao CuO deixa de ser visível, sendo o óxido reduzido a Cu metálico, nessa gama de temperaturas. Os mesmos picos de CuO re-aparecem após o arrefecimento da amostra. Um dos picos mais intensos do CuO ($2\theta \approx 42^\circ$), mantém-se

todavia e vai ficando menos intenso à medida que a temperatura aumenta, sugerindo fusão do catalisador. McKee mostrou num dos seus estudos que as partículas de CuO tinham bastante mobilidade no plano basal da grafite, a cerca de 700°C, e que as mesmas, ao movimentarem-se, delineavam canais irregulares [94]. Ainda a 700°C surge um pico de Cu ($2\theta \approx 50^\circ$), que também vai ficando menos intenso com o aumento da temperatura, mantendo-se presente no difractograma após o arrefecimento da amostra.

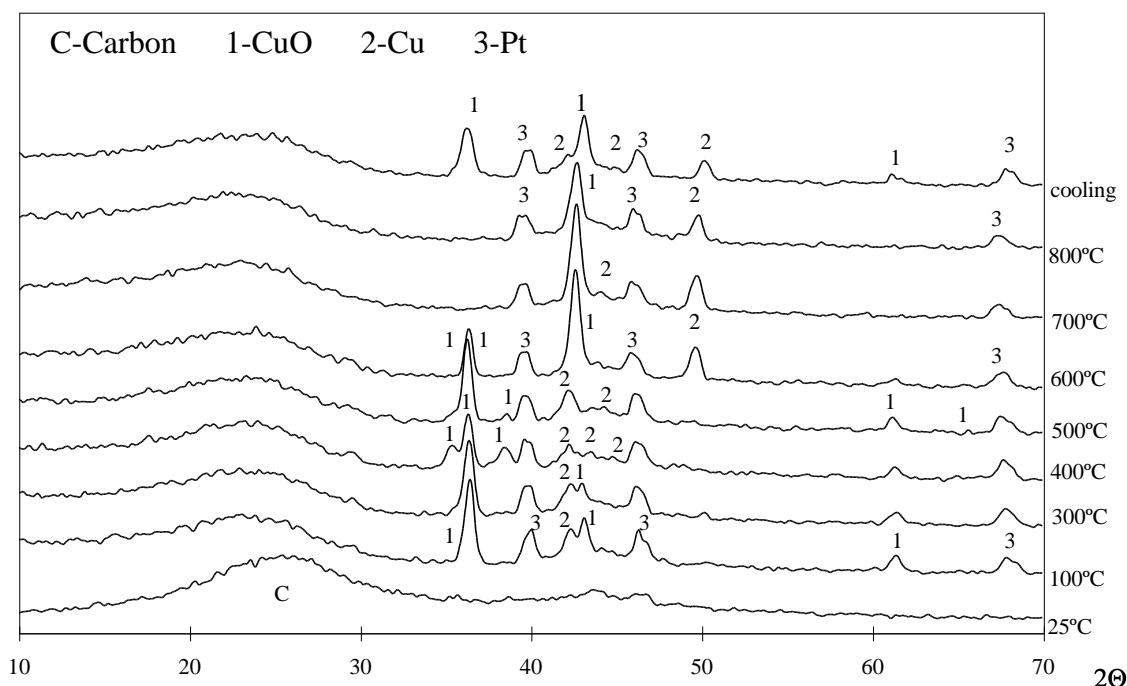


Figura 3.26. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Cu, em atmosfera inerte.

Na Figura 3.27 observam-se os difractogramas a várias temperaturas para a amostra impregnada com 4%Fe. A 600°C desaparecem alguns picos correspondentes ao Fe_2O_3 ($2\theta \approx 24^\circ, 32^\circ, 41^\circ, 49^\circ$ e 64°), tornando o primeiro e o último deles a aparecer de novo a 800°C e a manter-se após o arrefecimento da amostra. Os restantes reaparecem de novo à temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura parece haver aumento do tamanho das partículas a julgar pelo estreitamento dos picos. De novo se encontram compostos com riscas comuns, sendo possível que as mesmas sejam devidas à coexistência de ambas as fases.

Na Figura 3.28 a maioria dos picos pode ser devida a MgO ou MgCO_3 , pois as riscas características destes compostos sobrepõem-se na maioria dos casos. Ambas as fases coexistem desde 100°C a 800°C e mesmo após arrefecimento da amostra. Os picos tornam-se menos intensos à medida que a temperatura aumenta, sugerindo fusão do catalisador.

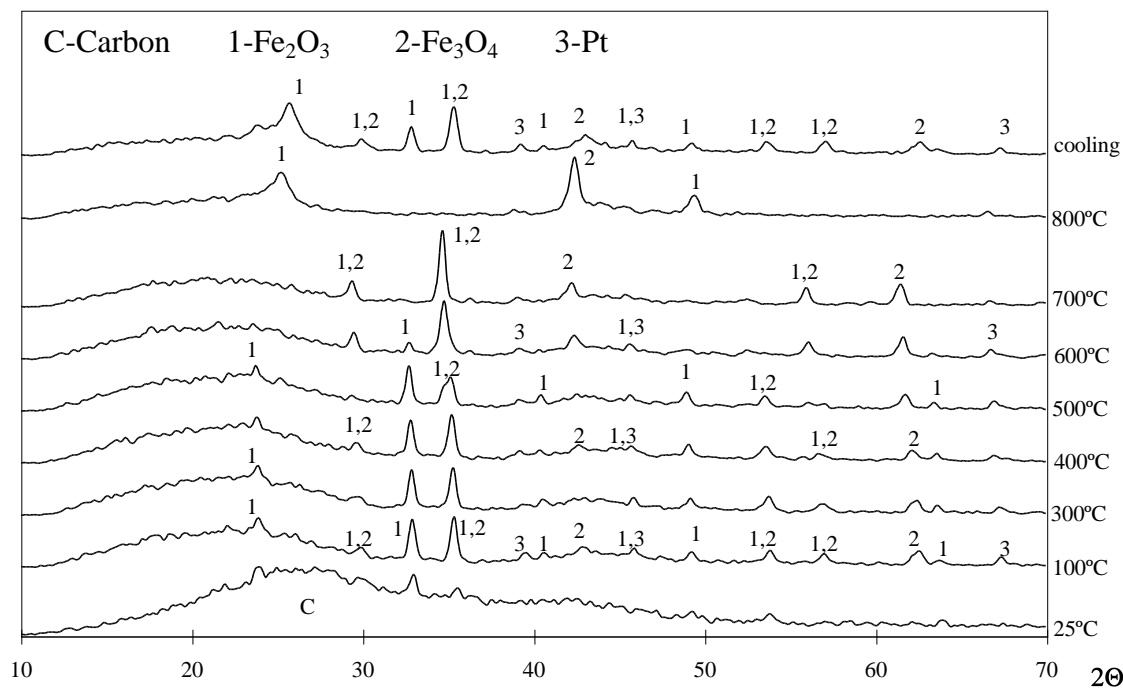


Figura 3.27. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Fe, em atmosfera inerte.

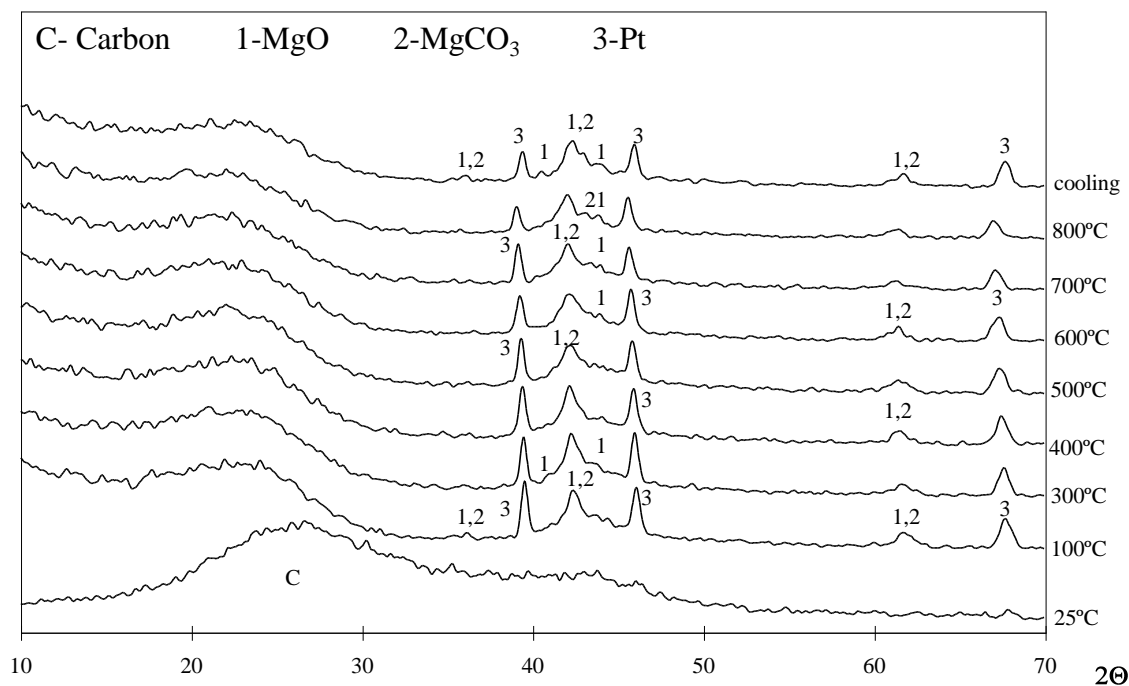


Figura 3.28. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Mg, em atmosfera inerte.

Na Figura 3.29 verifica-se a possibilidade de coexistência de Mn_3O_4 e MnO_2 , em toda a gama de temperaturas. A forma dos picos sofre ligeiras alterações com o aumento de temperatura, tornando-se mais estreitos, revelando aumento do tamanho das partículas (sinterização).

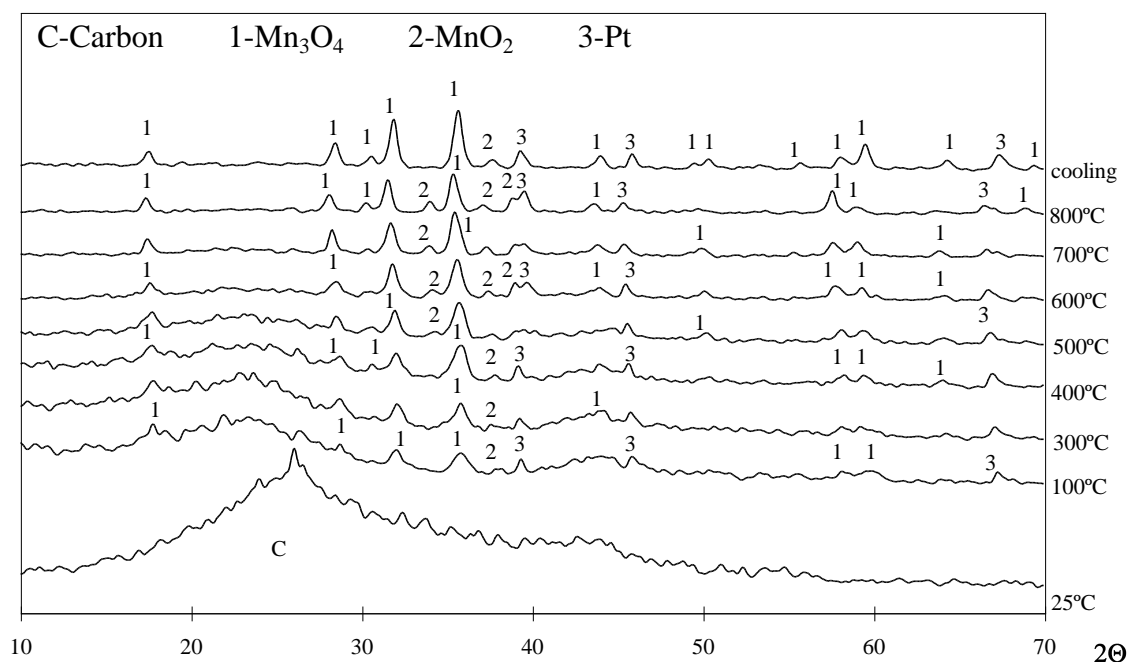


Figura 3.29. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Mn, em atmosfera inerte.

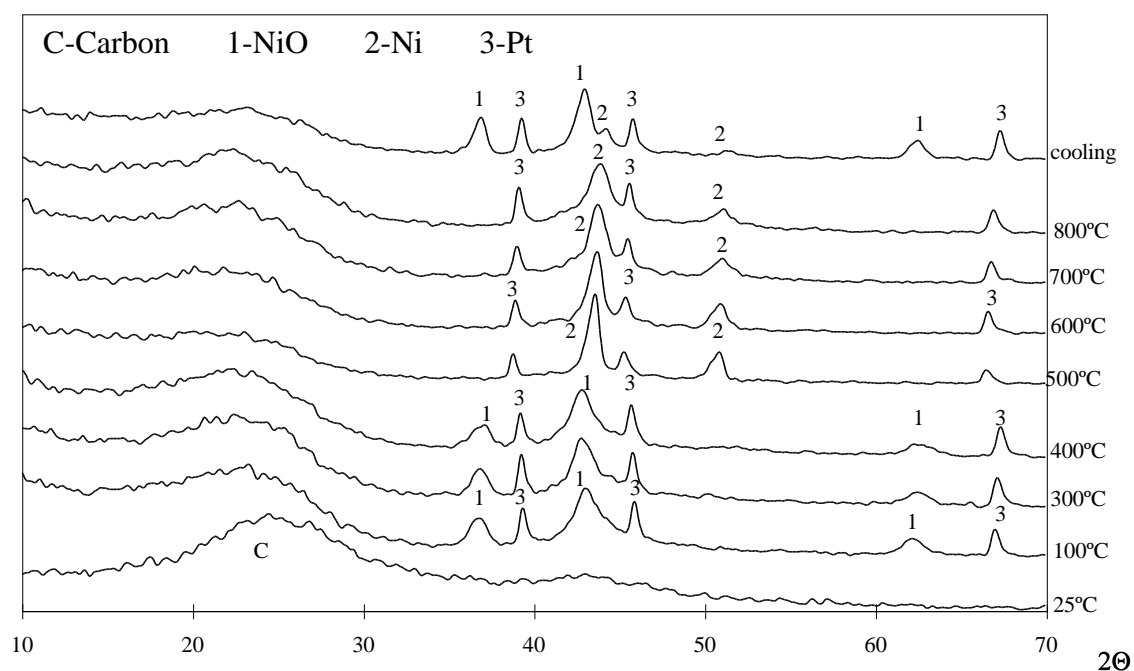


Figura 3.30. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Ni, em atmosfera inerte.

Na Figura 3.30 apenas se verifica a existência de NiO até à temperatura de 400°C, sugerindo que a temperaturas superiores, este óxido seja reduzido a Ni metálico, cujos picos são os únicos observados entre 400°C e 800°C. A fusão deste óxido também parece tomar lugar, uma vez que os picos ($2\theta \approx 37^\circ$ e $2\theta \approx 62^\circ$) tornam-se menos intensos à medida que a temperatura aumenta.

Os picos correspondentes ao Ni que aparecem a 500°C ($2\theta \approx 43^\circ$ e $2\theta \approx 51^\circ$) também diminuem de intensidade com o aumento da temperatura, sugerindo igualmente fusão. Após o arrefecimento verifica-se a co-existência das duas fases. A todas as temperaturas, os picos são bastante largos, sugerindo a existência de partículas pequenas.

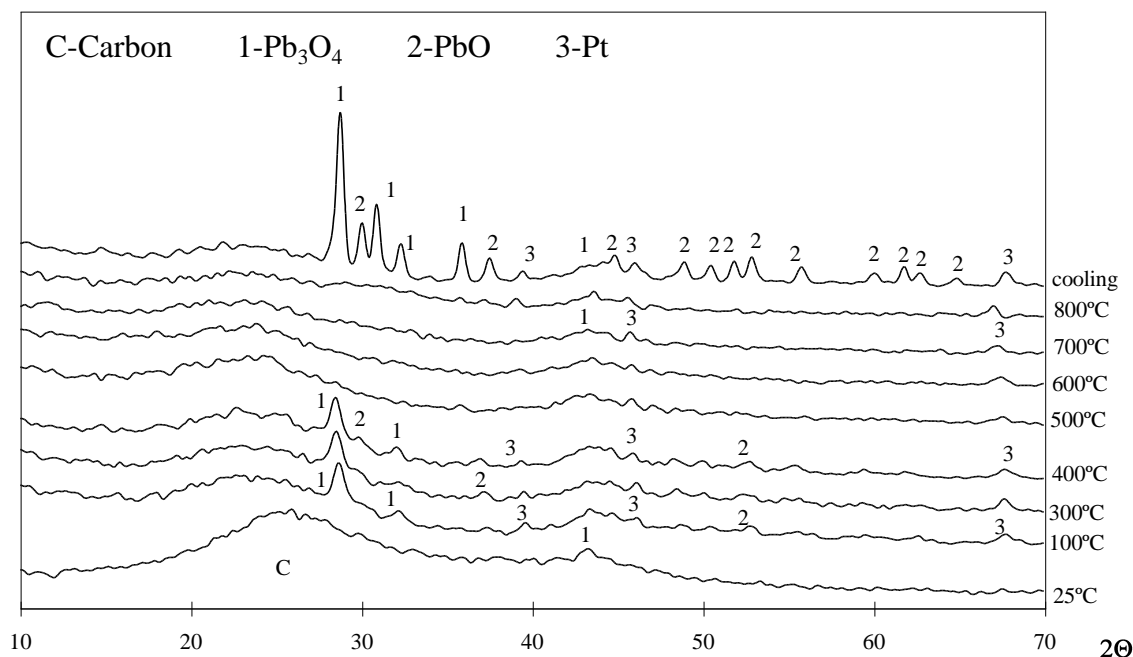


Figura 3.31. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Pb, em atmosfera inerte.

Quanto à amostra impregnada com 4%Pb (Figura 3.31) verifica-se que de 100°C a 400°C os picos de PbO são muito pequenos e pouco resolvidos, quase se confundindo com o “ruído de fundo”. O único pico mais visível é atribuído a Pb₃O₄ ($2\theta \approx 28^\circ$). Acima de 400°C praticamente não existem picos (excepto os do porta amostras de platina), sugerindo que houve fusão das fases. Apenas após o arrefecimento da amostra se conseguem detectar os picos com maior resolução. Os de Pb₃O₄ são estreitos, sugerindo a presença de cristalites grandes, ao passo que os de PbO são largos, sugerindo a existência de partículas mais pequenas.

Pela observação da Figura 3.32 referente à amostra com 4%V, verifica-se que os picos de V₂O₅ são largos, sugerindo a existência de partículas pequenas, ao passo que os de V₆O₁₃ são mais estreitos, sugerindo a presença de partículas maiores. Ambas as fases possuem picos em geral pouco intensos. À medida que a temperatura aumenta, os picos tornam-se menos intensos para ambos os óxidos, o que sugere haver fusão das fases. Yang *et al.* referiram que o V₂O₅ provoca “pitting” e “channeling” na grafite, sendo o V₂O₅ reduzido a V₆O₁₃ [106]. Um comportamento

tipo estado líquido foi também observado para as partículas de óxido de vanádio pelos mesmos autores [106].

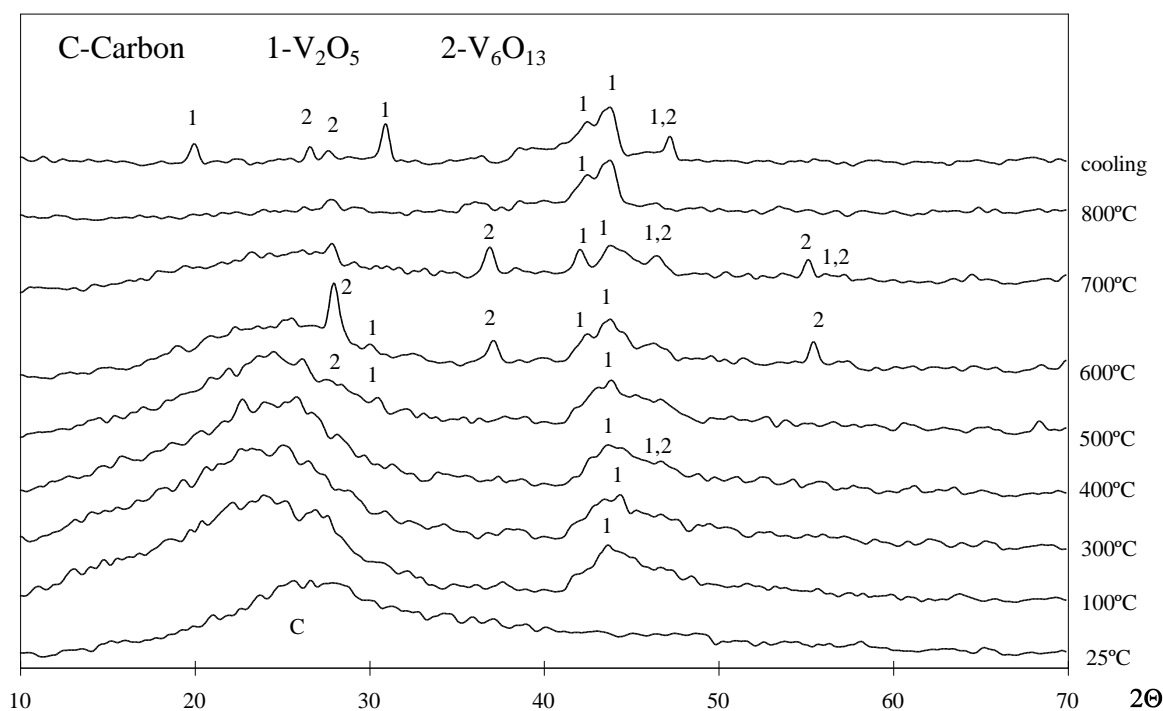


Figura 3.32. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% V, em atmosfera inerte.

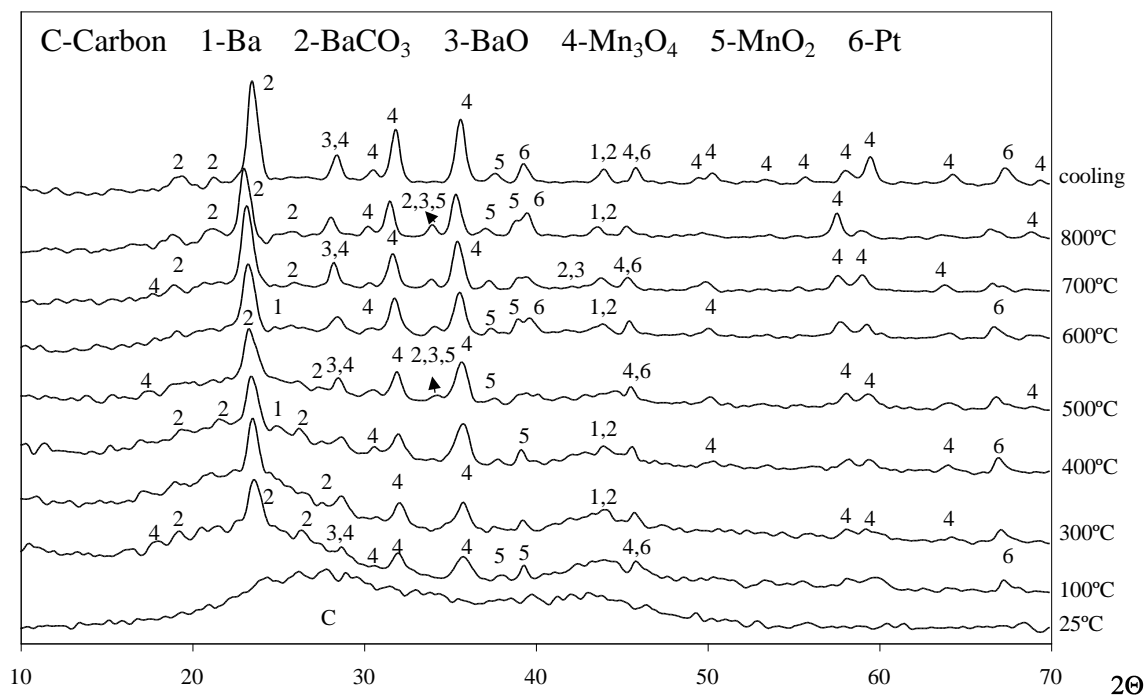


Figura 3.33. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4% Ba+4% Mn, em atmosfera inerte.

Para a mistura 4%Ba+4%Mn (Figura 3.33) verifica-se a existência de uma mistura das fases existentes nas amostras monometálicas com 4%Ba (Figura 3.24) e com 4%Mn (Figura 3.29). Com o aumento da temperatura parece haver um ligeiro estreitamento dos picos, revelando aumento do tamanho das partículas. Em virtude da quantidade de fases presentes o problema das riscas sobrepostas acentua-se em relação aos sistemas monometálicos.

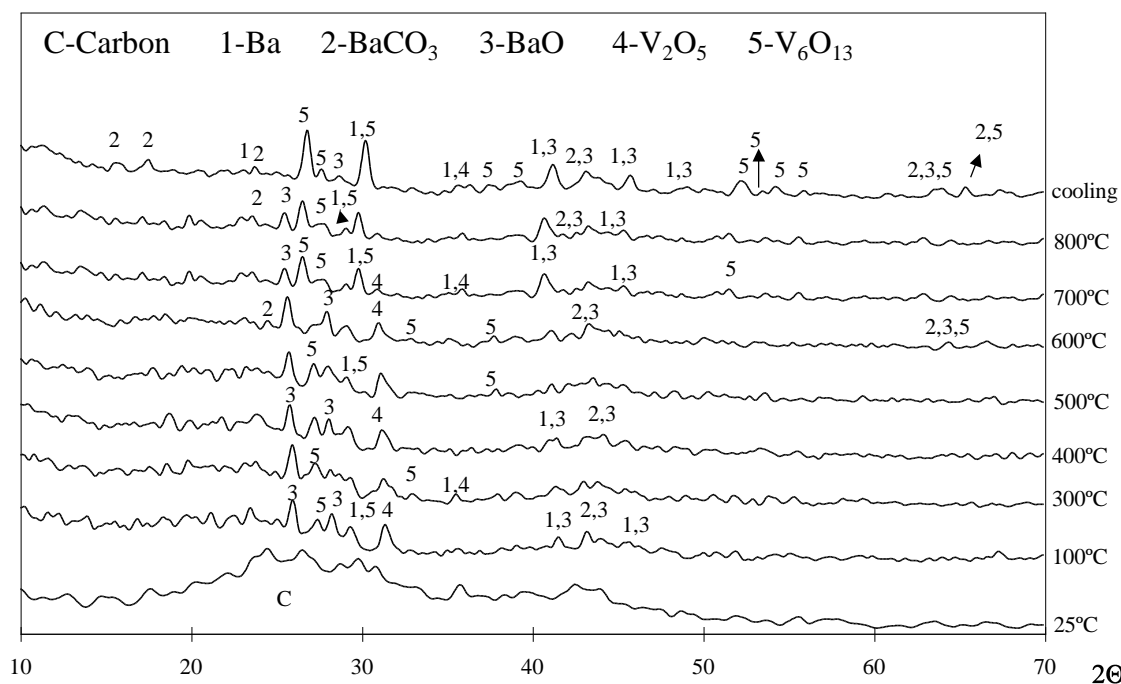


Figura 3.34. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%V, em atmosfera inerte.

Para a mistura 4%Ba+4%V (Figura (3.34) verifica-se, mais uma vez, uma mistura das fases presentes nos sistemas monometálicos individuais (Figuras 3.24 e 3.32). A maioria dos picos são largos, sugerindo partículas pequenas. Para valores de $2\theta \approx 25^\circ$ - 30° observam-se picos mais estreitos atribuídos a óxidos de Ba ou V, sugerindo um aumento das cristalites.

Na Figura 3.35 mostra-se a identificação das fases presentes na mistura de 4%Cu+4%V. Ao contrário do sistema monometálico com 4%Cu (Figura 3.26), não se verifica a redução de CuO a Cu a 400°C , uma vez que esta fase se mantém presente em toda a gama de temperaturas estudadas (100°C - 800°C) e mesmo após o arrefecimento da amostra. Os picos atribuídos ao Cu metálico são pouco intensos e pouco resolvidos. Um dos picos ($2\theta \approx 43^\circ$) é bastante largo, sugerindo cristalites de pequenas dimensões. À semelhança da amostra com

4% V (Figura 3.32) verifica-se que, com o aumento de temperatura, os picos em geral tornam-se menos intensos para ambos os óxidos, sugerindo fusão do catalisador.

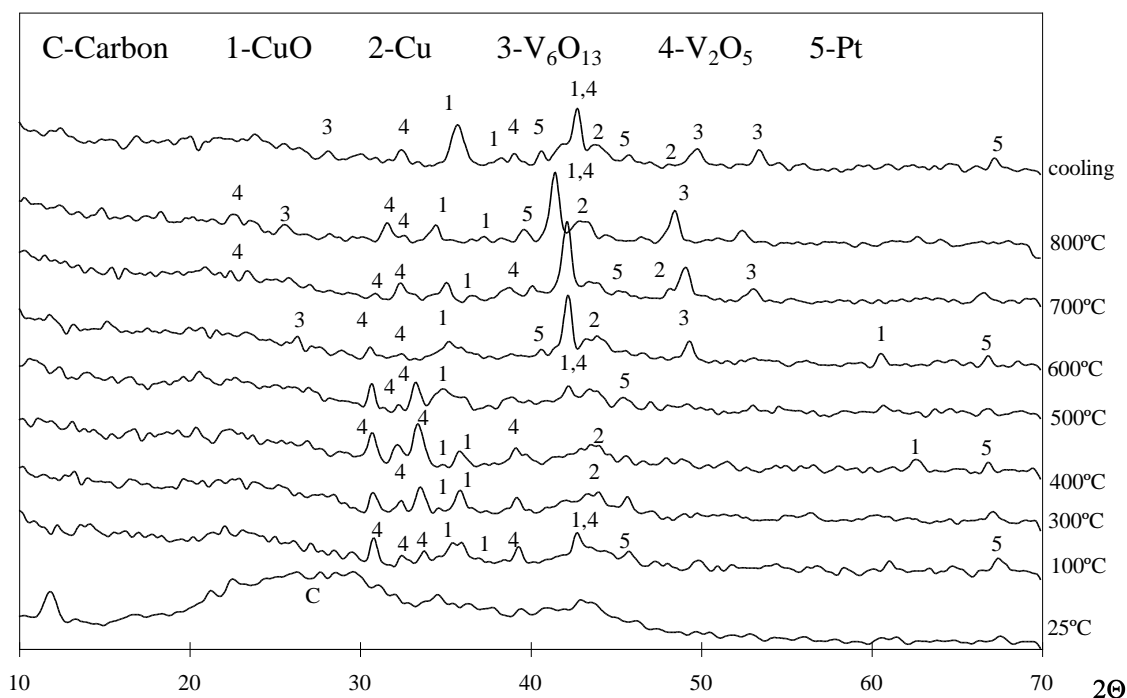


Figura 3.35. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Cu+4%V, em atmosfera inerte.

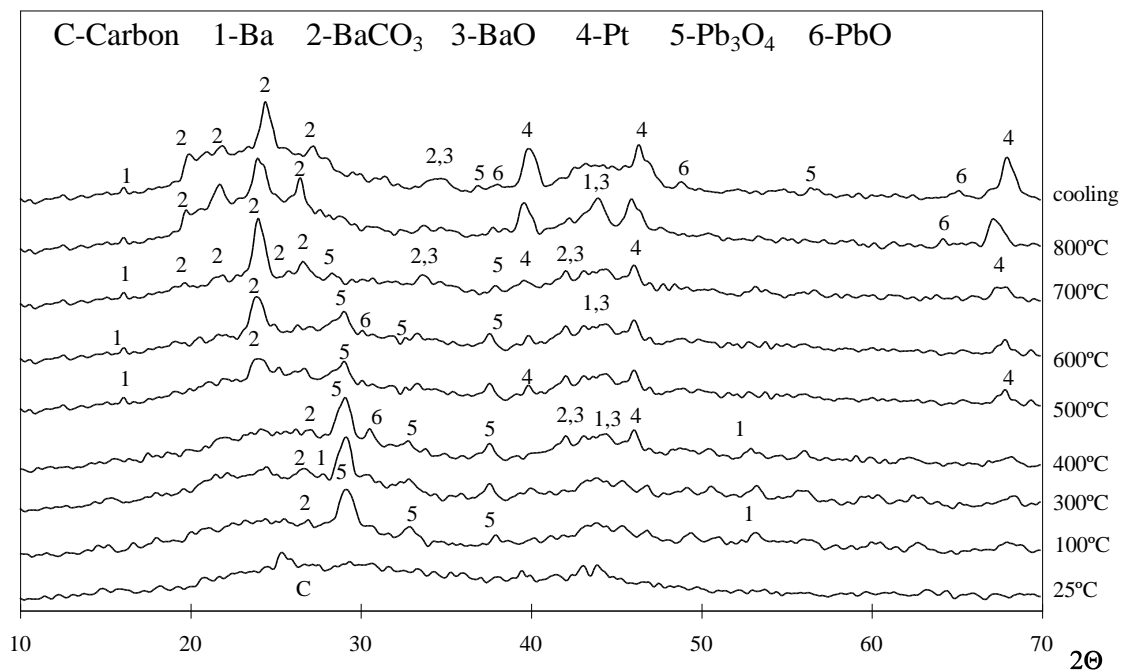


Figura 3.36. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Pb, em atmosfera inerte.

Para a mistura 4%Ba+4%Pb (Figura 3.36) verifica-se que, tal como para a amostra impregnada com 4%Pb (Figura 3.31), os picos de PbO são pouco intensos e pouco resolvidos. De novo o pico mais visível é atribuído ao Pb_3O_4 ($2\theta \approx 28^\circ$). Este vai diminuindo de intensidade com a temperatura, desaparecendo totalmente a 800°C . Também os picos correspondentes aos compostos de Ba são em geral largos, sugerindo a existência de partículas pequenas.

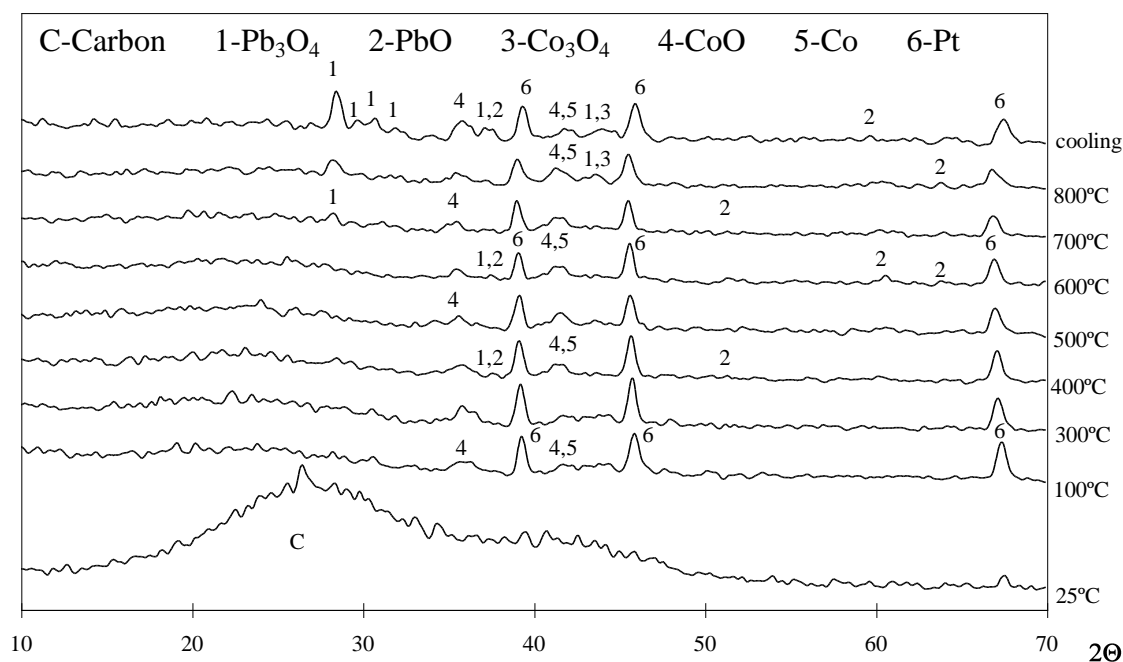


Figura 3.37. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Pb+4%Co, em atmosfera inerte.

A Figura 3.37 mostra que as fases identificadas para a mistura de 4%Pb+4%Co são uma mistura das que foram observadas nos sistemas com 4%Co (Figura 3.25) e com 4%Pb (Figura 3.31). Verifica-se porém que nesta mistura os picos são menos intensos e em geral largos, indicando cristallites de pequenas dimensões. Há bastante sobreposição de riscas, havendo dificuldades da identificação, uma vez as mesmas podem ser indicativas de várias espécies. Os picos mais nítidos de Pb_3O_4 aparecem apenas após o arrefecimento da amostra, enquanto que os de PbO são quase confundidos com o “ruído de fundo”. Fases como Pb_3O_4 e Co_3O_4 que nos sistemas individuais com 4%Pb (Figura 3.31) e 4%Co (Figura 3.25) deixavam de ser visíveis a 400°C e 600°C respectivamente, parecem existir a 700°C e 800°C na mistura, permanecendo após o pré-tratamento.

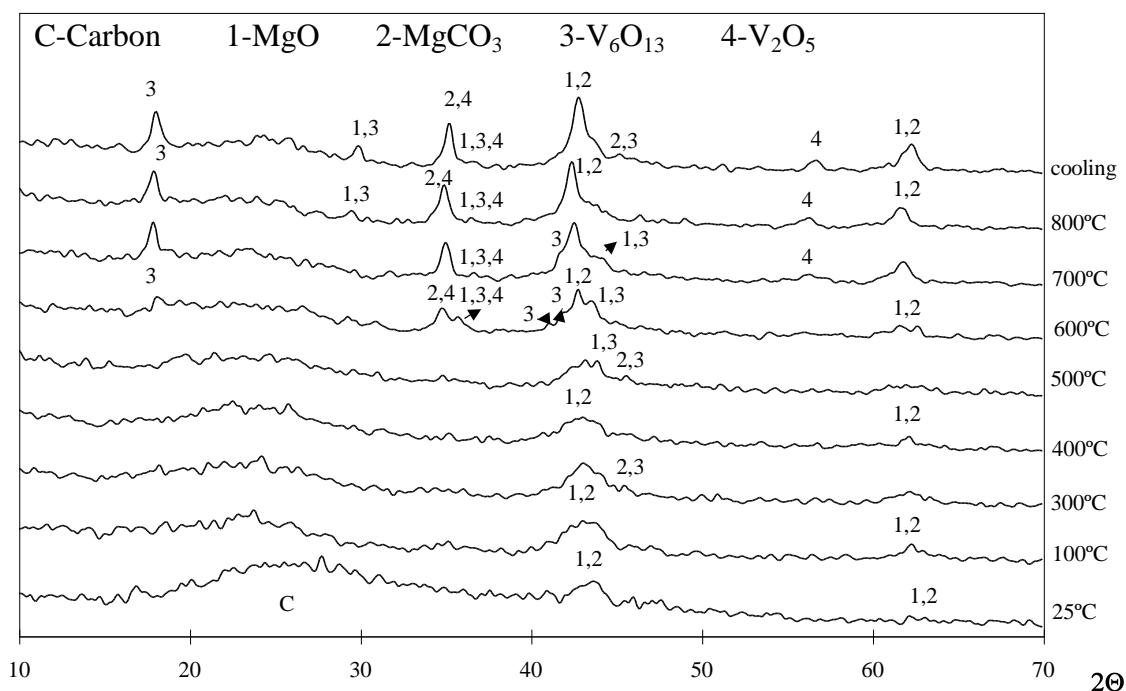


Figura 3.38. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Mg+4%V, em atmosfera inerte.

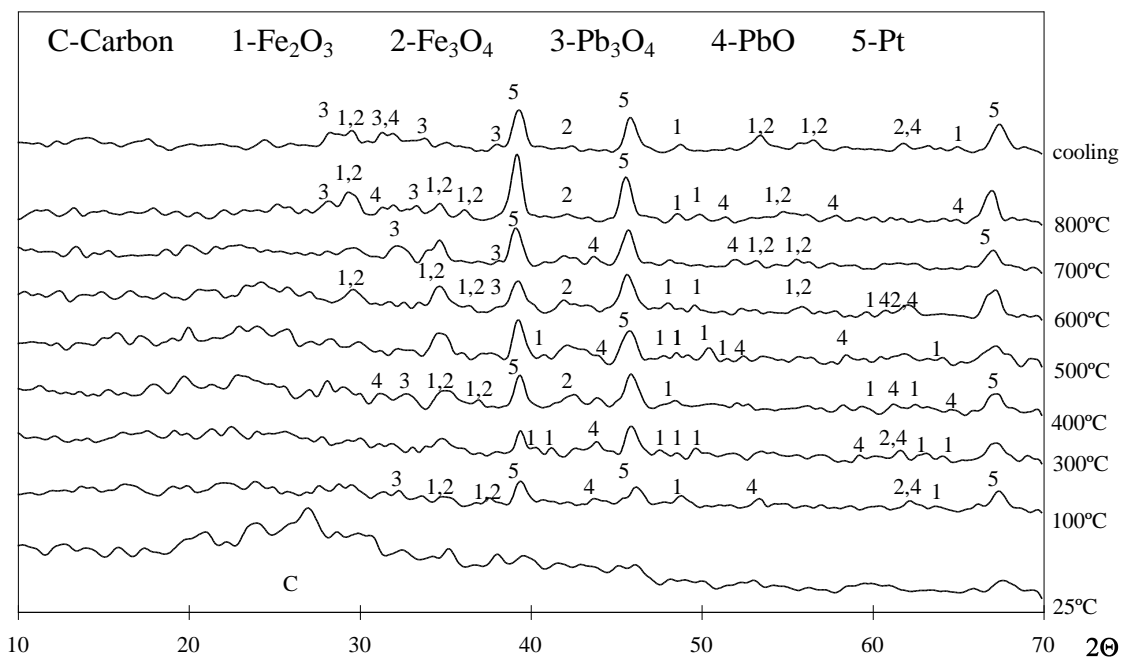


Figura 3.39. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Pb+4%Fe, em atmosfera inerte.

Na Figura 3.38 verifica-se bastante sobreposição de picos. A partir de 600°C aparecem alguns picos não existentes a temperaturas inferiores ($2\theta \approx 19^\circ$, 30° , 35° e 36°). Os picos atribuídos a MgO e/ou MgCO₃ ($2\theta \approx 42^\circ$ e 62°), à medida que a temperatura aumenta, deixam de ser

largos (indicadores de partículas pequenas) e tornam-se mais intensos e estreitos, indicando aumento do tamanho das partículas.

As fases presentes na mistura de 4%Fe+4%Pb estão identificadas na Figura 3.39, mostrando serem as mesmas presentes nos sistemas monometálicos com 4%Fe (Figura 3.27) e com 4%Pb (Figura 3.31). Os picos são em geral largos, sugerindo a existência de partículas pequenas. Existe bastante sobreposição de picos e os óxidos de ambos os metais parecem coexistir conjuntamente a ambas as temperaturas.

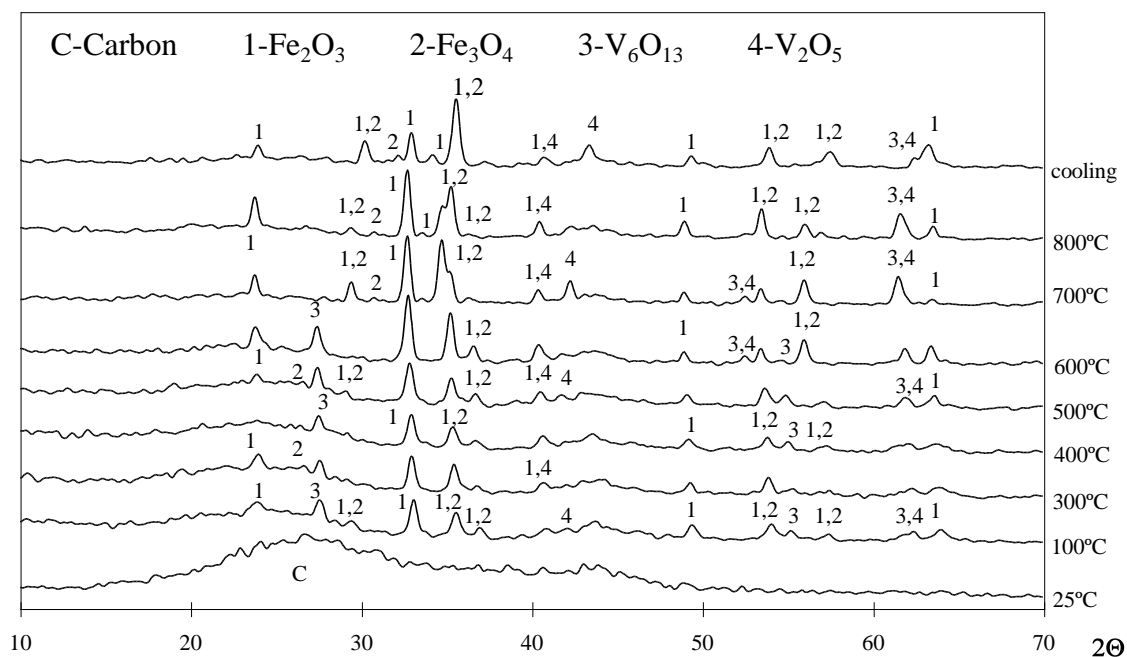


Figura 3.40. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%V, em atmosfera inerte.

Para a mistura de 4%Fe+4%V (Figura 3.40), verifica-se a coexistência das fases activas do sistema com 4%Fe (Figura 3. 27) e 4%V (Figura 3. 32), em todas as gamas de temperaturas estudadas (100°C-800°C). À medida que a temperatura aumenta, os picos vão em geral ficando mais intensos e estreitos, sugerindo aumento do tamanho das partículas (sinterização). Há bastante sobreposição de riscas.

A Figura 3.41 mostra a mistura de 4%Fe+4%Ba, verificando-se que os picos são em geral largos, significando cristalites pequenas. Há bastante sobreposição de picos e picos muito largos sendo difícil a identificação. Todas as fases parecem co-existir de 100°C a 800°C.

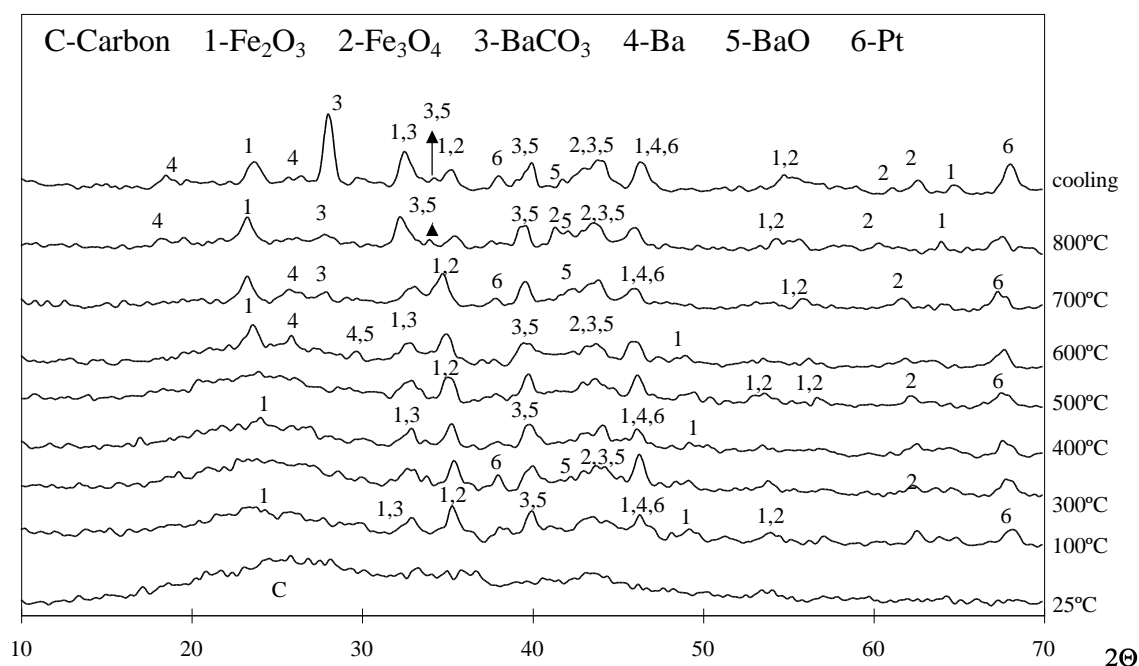


Figura 3.41. – Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%Ba, em atmosfera inerte.

A Tabela 3.13 apresenta o resumo das fases identificadas para cada sal precursor usado na impregnação das amostras. Conforme já referido, as misturas binárias mostraram possuir uma mistura das fases presentes nos sistemas catalíticos individuais, no entanto existem diferenças acentuadas no tamanho das partículas e há uma distribuição diferente destas com a temperatura.

Tabela 3.13. – Fases detectadas por difracção de raios X *in situ* em atmosfera inerte.

<u>SAL PRECURSOR</u>	<u>FASES DETECTADAS</u>
Acetato de Bário	BaCO ₃ / BaO / Ba
Acetato de Cobalto	Co ₃ O ₄ / CoO / Co
Acetato de Cobre	CuO / Cu
Monovanadato de Amónio	V ₂ O ₅ / V ₆ O ₁₃
Acetato de Chumbo	Pb ₃ O ₄ / PbO
Acetato de Manganês	Mn ₃ O ₄ / MnO ₂
Acetato de Níquel	NiO / Ni
Acetato de Magnésio	MgCO ₃ / MgO
Acetato de Ferro	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄

3.2. CARVÃO OBTIDO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGO

Os caroços foram submetidos a quatro tipos de experiências de carbonização em N_2 e activação com CO_2 a várias temperaturas, com diferente duração. As amostras assim obtidas foram moídas num almofariz de forma a se obter um pó fino, para comparação com o carvão comercial (também em pó).

3.2.1. ADSORÇÃO DE N_2 A 77K

Cada uma das amostras foi caracterizada por adsorção de N_2 a 77K. O resumo dos resultados obtidos apresenta-se na Tabela 3.14.

Verifica-se que com o aumento da temperatura de activação, assim como do tempo da carbonização, se obtém carvões com maior área específica e volume de poros, conforme demonstrado por outros autores [16, 51]. Da mesma forma se mostra que é vantajoso proceder à activação imediatamente a seguir à carbonização, pois o arrefecimento intermédio das amostras leva à obtenção de carvões com menores áreas específicas.

Os resultados são praticamente independentes da temperatura de carbonização (pois os valores obtidos para as amostras B e C são muito semelhantes). Normalmente as condições de carbonização tais como temperatura final e tempo de residência, embora tenham influência no rendimento do processo, não influenciam na estrutura porosa do “char” [20]. Verifica-se também que não existe vantagem em se realizar a carbonização e activação simultâneas, em contraste com o verificado por outros autores, que obtiveram muito bons resultados activando resíduos com CO_2 em uma só etapa [52].

Observa-se ainda que, de um modo geral, o volume microporoso é cerca de metade do volume total de poros, verificando-se que cerca de 50% dos poros são microporos. Tal confirma-se pelas isotérmicas de adsorção do tipo I obtidas, características dos carvões microporosos, com histereses do tipo H4, características da geometria de poros tipo fenda [62]. Um exemplo encontra-se na Figura 3.42, que mostra a isotérmica da amostra que revelou a maior área específica (carbonizada a 700°C e seguidamente activada a 850°C durante 48 horas), que se designará abreviadamente por “carvão de resíduos” e que foi usada neste trabalho, comparando-se o seu comportamento com o do carvão comercial.

A Figura 3.43 mostra a distribuição do tamanho de poros para a mesma amostra, verificando-se a enorme predominância dos microporos na mesma. Quando se verifica a existência de microporos numa amostra, o modelo de BET não poderá ser aplicado, devendo-se usar o de Langmuir [56].

Tabela 3.14. – Resultados obtidos para a caracterização das várias amostras de carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêsego, por adsorção de N₂ a 77K.

AMOSTRA	Área BET (m ² /g)	Área Lang. (m ² /g)	Área Ext. (m ² /g)	Vol.Tot. Poros (cm ³ /g)	Vol. Microp. (cm ³ /g)
800-3 A	103	149	3	0.06	0.03
800-5 A	165	239	4	0.09	0.04
800-10 A	241	349	6	0.11	0.06
800-15 A	294	426	7	0.14	0.07
825-3 A	132	191	3	0.07	0.04
825-5 A	203	294	5	0.11	0.06
825-10 A	321	465	8	0.13	0.07
825-15 A	363	383	10	0.15	0.08
850-3 A	164	238	4	0.09	0.04
850-5 A	251	364	6	0.14	0.07
850-10 A	384	557	9	0.19	0.09
850-15 A	415	602	10	0.23	0.11
825-10 B	420	609	10	0.19	0.08
825-15 B	475	689	10	0.23	0.12
825-24 B	520	757	12	0.28	0.14
825-48 B	606	880	16	0.33	0.16
850-10 B	587	845	17	0.31	0.15
850-15 B	662	953	17	0.37	0.18
850-24 B	789	1136	20	0.44	0.22
850-48 B	850	1189	24	0.62	0.30
825-24 C	517	754	13	0.28	0.14
825-48 C	605	871	15	0.32	0.15
850-24 C	785	1130	19	0.44	0.23
850-48 C	846	1218	21	0.61	0.33
825-24 D	135	196	4	0.08	0.04
825-48 D	257	373	7	0.14	0.07
850-24 D	189	274	5	0.11	0.06
850-48 D	294	426	7	0.17	0.08

NOTA: O código das amostras é o seguinte: os primeiros números dizem respeito à temperatura de activação em CO₂ de cada amostra e os valores a seguir ao hífen são os tempos de activação. As letras A, B, C e D dizem respeito a diferentes tipos de experiências:

A - Carbonização a 700°C em N₂ durante 2 horas, seguida arrefecimento e posterior de activação em CO₂.

B - Semelhante a A, mas sem estágio de arrefecimento das amostras (activação imediatamente a seguir à carbonização).

C - Semelhante a B mas com a carbonização efectuada às mesmas temperaturas de activação (havendo apenas troca do gás após duas horas de pirólise).

D - Carbonização e activação simultâneas (sem tempo prévio para a pirólise).

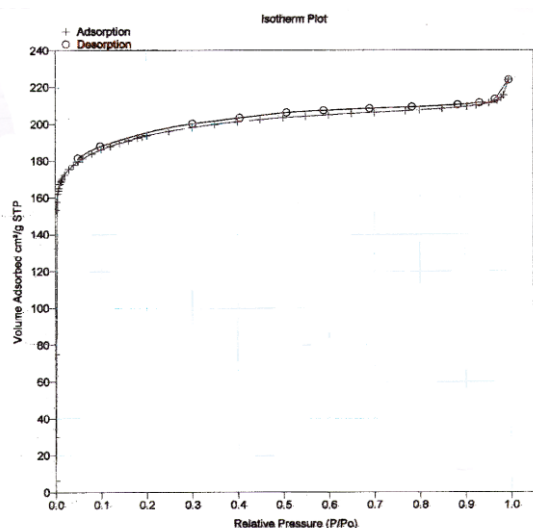


Figura 3.42. – Isotérmica de adsorção de N_2 a 77K para a amostra de carvão de resíduos.

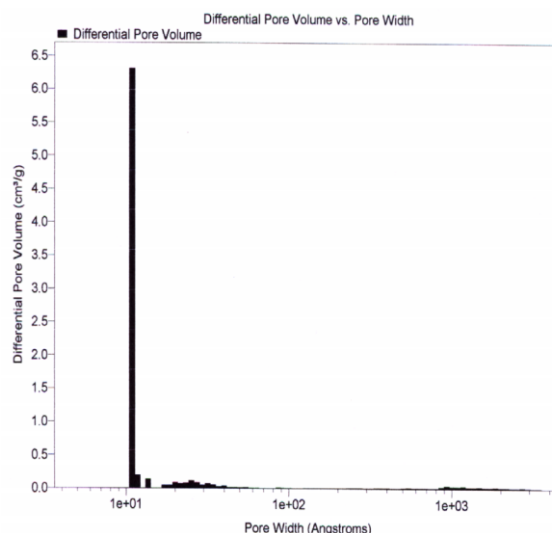


Figura 3.43. – Distribuição do tamanho de poros para a amostra de carvão de resíduos.

O PZC obtido foi igual a 9, mostrando um carvão com uma superfície de natureza básica.

3.2.2. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

A amostra proveniente de carvão de resíduos com área específica mais elevada (carbonizada a 700°C e seguidamente activada a 850°C durante 48 horas) foi também caracterizada por dessorção a temperatura programada (TPD), procedendo-se à desconvolução do espectro. Tal foi efectuado nas mesmas condições descritas anteriormente. Os resultados obtidos apresentam-se nas Figuras 3.44 e 3.45 onde os símbolos (\square) correspondem aos pontos experimentais, a linha escura ao modelo ajustado (soma) e as linhas mais ténues às contribuições individuais de cada grupo de superfície.

A Tabela 3.15 mostra a identificação das bandas obtidas às várias temperaturas, com base nos resultados obtidos por vários autores [67, 68, 71-75]. Os valores obtidos para a optimização dos parâmetros de desconvolução encontram-se em Anexo C (Tabela C.2).

Verifica-se que o carvão obtido a partir de resíduos possui maior quantidade de grupos básicos que o carvão comercial (conforme confirmado pelo valor do PZC); além disso tem mais uma banda no espectro correspondente ao CO, a cerca de 770 K, identificada como sendo anidrido carboxílico.

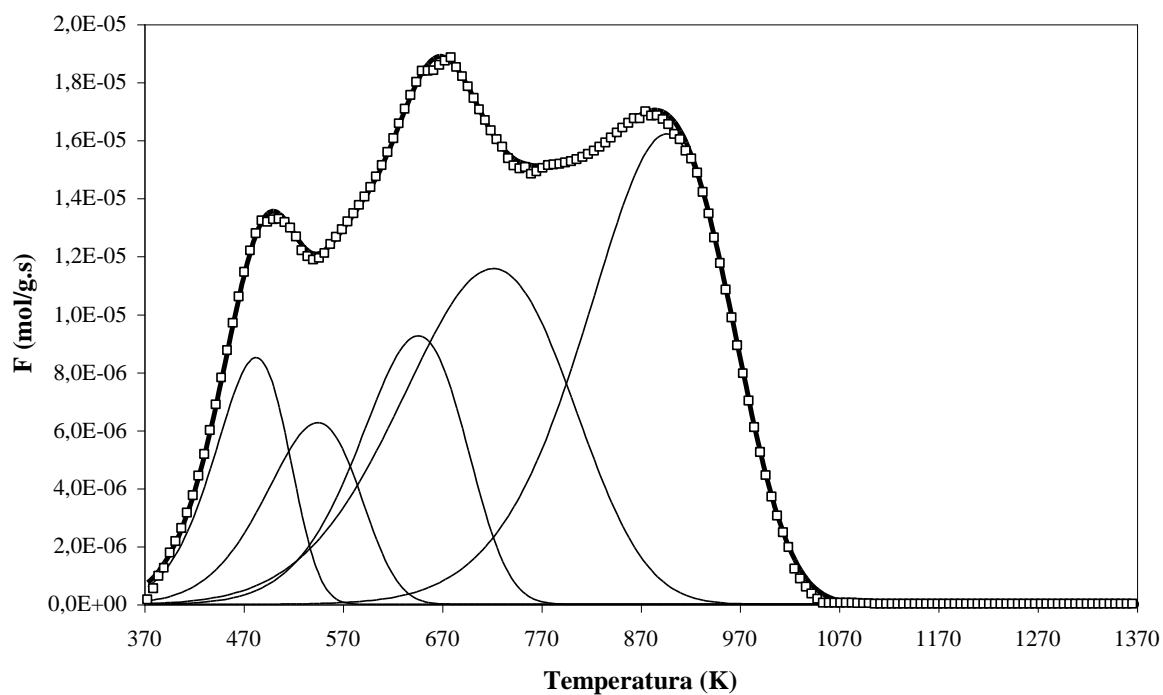


Figura 3.44. - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO_2 ao longo da temperatura, para o carvão obtido a partir de caroços de pêsego.

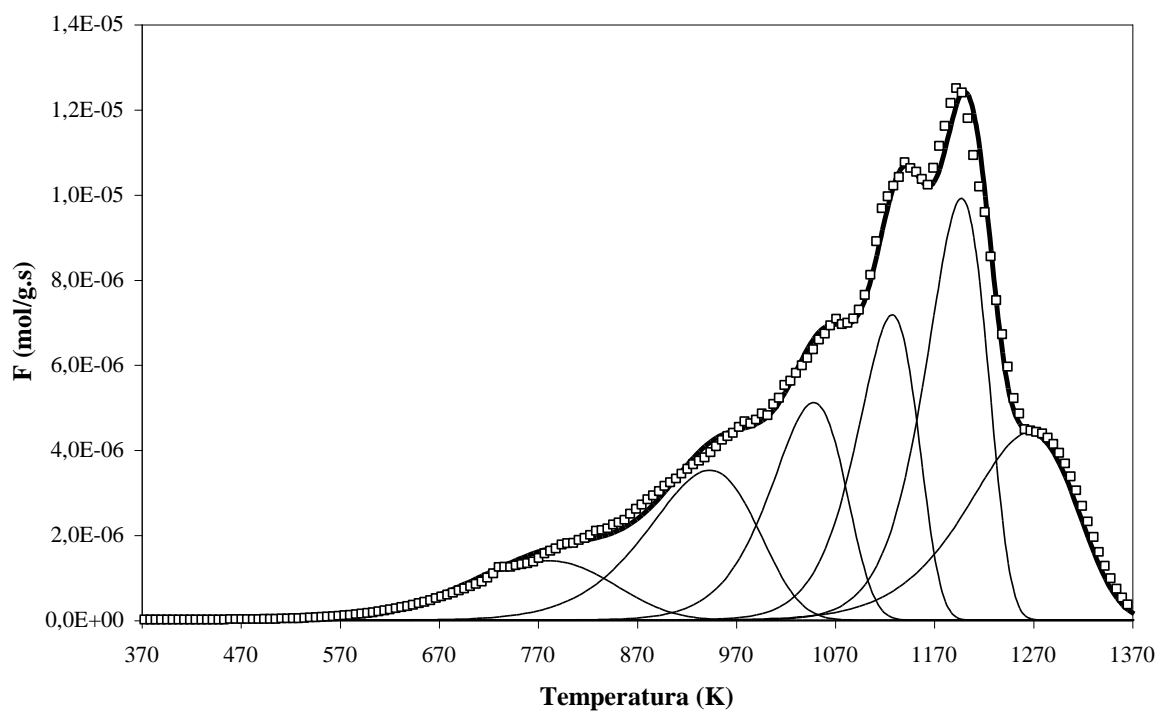


Figura 3.45. - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO ao longo da temperatura, para o carvão obtido a partir de caroços de pêsego.

Tabela 3.15. Identificação dos picos obtidos às várias temperaturas, por desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêssego.

	T (K)	IDENTIFICAÇÃO	REFERÊNCIAS
CO₂ (pico 1)	≈ 425	Ácido Carboxílico forte	[71, 72]
CO₂ (pico 2)	≈ 546	Ácido Carboxílico fraco	[67, 71, 72]
CO₂ (pico 3)	≈ 650	Ácido Carboxílico e/ou Lactona	[71, 72]
CO₂ (pico 4)	≈ 725	Lactona	[75]
CO₂ (pico 5)	≈ 898	Lactona	[67, 68, 73-75]
CO (pico 1)	≈ 771	Anídrido Carboxílico	[72]
CO (pico 2)	≈ 944	Carbonilo e/ou Fenol	[72, 75]
CO (pico 3)	≈ 1054	Carbonilo e/ou Quinona	[68, 75]
CO (pico 4)	≈ 1129	Carbonilo e/ou Quinona	[72, 75]
CO (pico 5)	≈ 1198	Quinona	[72, 75]
CO (pico 6)	≈ 1291	Pirona	[72]

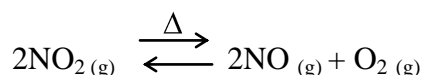
Nos capítulos que se seguem este carvão será comparado com o carvão comercial.

CAPÍTULO 4

REACÇÃO C-NO

4.1. INTRODUÇÃO

NO_x é a designação mais comum que se atribui ao monóxido de azoto (NO) e ao dióxido de azoto (NO₂). Estas espécies podem existir em equilíbrio:



O NO₂ tem tonalidade castanha, sendo extremamente venenoso e capaz de se dissolver em água, para formar ácido nítrico e ácido nitroso [1]. Cerca de 90-95% do total das emissões de NO_x, provenientes da combustão, são de NO (gás incolor de cheiro forte e muito pouco solúvel em água). O NO₂ raramente é detectado, uma vez que só se forma por arrefecimento dos gases da exaustão [1, 3].

Os níveis médios de NO, na maior parte dos países industrializados, têm vindo a aumentar lentamente nos últimos vinte anos. Em muitas zonas urbanas, muito do NO formado em sistemas de combustão participa numa sequência de reacções químicas que produzem o *smog* fotoquímico [1, 3, 6, 84, 145, 150, 198-208]. Alguns produtos dessas reacções fotoquímicas afectam localmente o ambiente, porém espécies mais estáveis podem ser transportadas para grandes distâncias.

O NO também contribui para aumentar a acidez das chuvas, sendo a sua contribuição estimada em cerca de 25 a 30% [1, 3, 6, 35, 84, 144, 145, 150, 151, 154, 159, 198-213]. As chuvas ácidas formam-se nas nuvens altas onde os óxidos de azoto reagem com a água, oxigénio e outros oxidantes. Estes compostos transformam-se em ácido nítrico que acidifica a chuva, neve ou nevoeiro, devido à sua solubilidade em água. A precipitação deste ácido tem causado danos nas plantas, peixes e em quase todas as comunidades biológicas terrestres, devido à redução do pH das águas dos rios e lagos e ao empobrecimento dos solos agrícolas, pois provoca a lixiviação dos nutrientes das plantas [1, 6, 206].

Este óxido tem também uma actividade catalítica muito forte no ciclo da destruição da camada de ozono e consequente efeito de estufa [1, 3, 6, 84, 144, 151, 154, 159, 201, 203, 205, 207, 208]. Os níveis das emissões provenientes dos veículos automóveis são também preocupantes [6, 202, 206, 207, 213-222] e os tradicionais catalisadores de Pt, Rd and Rh usados nos veículos a gasolina, não são eficazes na redução de NO noutro tipo de veículos, como por exemplo os movidos a gasóleo [213-221]. Este gás também pode provocar vários problemas de saúde como bronquites, pneumonias, susceptibilidade a infecções virais e alterações no sistema imunitário humano [6, 35, 154, 198, 213].

Também se forma NO na atmosfera, durante as trovoadas, devido à passagem de descargas eléctricas na mistura de azoto e oxigénio. Este também existe devido à actividade vulcânica. É no entanto preocupante o seu aumento devido à actividade humana [1, 6].

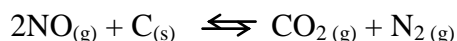
Desta forma, a remoção de NO de gases de exaustão tem-se tornado um assunto de extrema importância nos últimos anos [3, 6, 31, 34, 35, 47, 84, 92, 97, 121-161, 195, 198-326]. Existem muitos estudos sobre a redução catalítica selectiva (SCR) de NO, usando amónia [47, 198, 199, 202, 204, 226-233, 235, 236, 239, 241-245, 250, 251, 263, 264, 267, 268, 274, 281, 287, 292, 303, 310, 312, 318, 323, 327], monóxido de carbono [215, 223, 225, 238, 247, 260, 261, 270, 328], metano [218, 256, 257, 262, 265, 266, 271, 273, 288, 290, 291, 294, 295, 297, 304, 305, 325] e outros hidrocarbonetos [216, 220, 248, 249, 252, 269, 275, 277-280, 282, 284, 286, 299, 300, 302, 306, 307-309, 314, 316], uma vez que estes são agentes redutores. Contudo estes processos têm muitas desvantagens, devido ao uso de mais um agente redutor gasoso, uma vez que podem formar-se poluentes derivados das reacções que envolvem os agentes redutores [159, 254, 270]. Além disso o uso de amónia tem a desvantagem de contribuir para a corrosão do equipamento, devido à formação de sais de amónio resultantes da reacção do SO_x com o NH_3 presentes no efluente, sendo também perigoso o transporte e armazenamento, devido à possibilidade de haverem fugas, além do custo inerente [135, 145, 195, 212, 219, 265, 269, 271].

Assim a conversão directa de NO tem sido intensamente estudada usando catalisadores suportados em vários tipos de suportes, como zeólitos [213, 254, 258, 276, 283, 285, 293, 298, 301, 311, 313, 317, 319], aluminas [212, 220, 221, 315, 319, 320], óxidos e misturas de óxidos [203, 211, 255, 321, 324], entre outros.

O carvão activado tem vantagens relativamente aos outros suportes por ser pouco dispendioso, termo-estável e actuar como redutor, não sendo portanto necessária a adição de outros agentes redutores [90, 159, 195, 208]. As espécies activas nele suportadas são muito fáceis de recuperar (factor importante no caso de metais preciosos) [83, 89, 90]. A presença de centros activos pode também afectar a actividade catalítica, e a sua estrutura porosa permite melhorar a dispersão das fases activas dos catalisadores [83, 90, 122, 135, 163, 164].

A redução catalítica de NO usando carvões como agentes redutores tem sido intensamente investigada [31, 34, 92, 121-142, 144-160, 195, 208, 246, 329-331]. Estes estudos têm procurado esclarecer principalmente o mecanismo na reacção [123, 127-129, 137, 139, 144, 151, 154, 157, 158, 208], o efeito das propriedades texturais do carvão [34, 129, 331], o efeito dos grupos de superfície contendo oxigénio [31, 92, 126, 127, 140, 151] e azoto [146, 149, 151, 153, 329, 330], o efeito catalítico de vários metais [121, 122, 124, 129-136, 138, 140, 141, 147, 152, 158-160, 246] e misturas binárias [125, 156, 195].

Segundo alguns autores, do ponto de vista estequiométrico, a reacção C-NO deveria ser simplesmente [135, 151]:

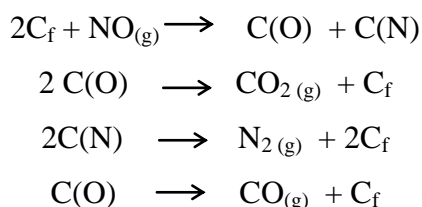


no entanto, o facto de se observarem produtos como CO e N₂O [128-136, 144, 151, 152, 159, 160] sugere que esta reacção seja bastante mais complexa e envolva vários processos (quimissorção, dessorção de complexos de superfície e libertação de produtos durante a gaseificação). Assim muitos aspectos ainda não estão completamente esclarecidos, tornando a reacção C-NO a menos entendida de todas as reacções com carvão [154, 158].

De acordo com a literatura, tem sido referido que a reacção C-NO envolve quimissorção dissociativa do NO, dando origem à formação de complexos intermediários oxigenados na superfície de carvão. Este passo ocorre essencialmente a temperaturas inferiores a 200°C, no entanto a redução de NO cessa quando a superfície do carvão se encontra saturada com oxigénio [31, 123, 129-136, 139, 141, 144, 149, 155, 158, 332].

Num estudo recente Suuberg *et al.* [144] referiram a existência de três processos diferentes de adsorção:

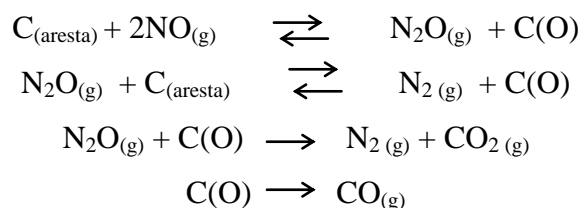
- Um que ocorre desde a temperatura ambiente até cerca de 300°C, em que não existe gaseificação. Neste regime a adsorção de NO pode ser reversível ou irreversível.
- Numa gama de temperaturas entre 300°C e 700°C, em que se dá a quimissorção de NO, dando origem à formação de complexos de superfície oxigenados C(O).
- Para temperaturas superiores a 700°C, dá-se a decomposição destes complexos formando-se CO₂ e CO, segundo o mecanismo:



onde C_f é um centro activo no carvão, produzido pela libertação dos complexos C(O) e C(N) à superfície.

Vários autores [129, 144, 208] observaram que, para uma série de carvões, a maioria das curvas de Arrhenius apresentam “break-points”, ou seja, a gaseificação a baixas temperaturas (300°C-600°C) é caracterizada por uma energia de activação que varia entre 20 kJmol⁻¹ e 88 kJmol⁻¹, dependendo do tipo de carvão. Em contraste, para uma gama de temperaturas mais elevadas, observam-se energias de activação superiores que variam entre os 74 kJmol⁻¹ e os 245 kJmol⁻¹. A temperatura de transição indica uma alteração de mecanismo, em que a reacção C-NO é controlada por diferentes passos elementares, com energias de activação diferentes. No entanto nem sempre se observa este comportamento e não se sabe, ao certo, quais são os factores que o determinam.

Yang *et al.* [154, 158] obtiveram apenas um valor de energia de activação para a reacção C-NO (132 kJmol⁻¹), não observando os dois regimes cinéticos atrás descritos. Estes autores, usando microscopia electrónica de varrimento de efeito de túnel (STM), chegaram à conclusão que o facto de se poderem obter duas energias de activação diferentes era devido à quimissorção do NO nos átomos de carbono dos planos basais, que ocorre a temperaturas mais elevadas, em que a coordenação do NO é o passo limitante da reacção. A velocidade intrínseca está relacionada com a quimissorção nos átomos de carbono das arestas (que são mais reactivos), observando-se energias de activação mais baixas, em que o passo limitante é a dessorção dos complexos de oxigénio de superfície [154, 158]. A partir destes resultados, os mesmos autores propuseram o seguinte mecanismo [158]:

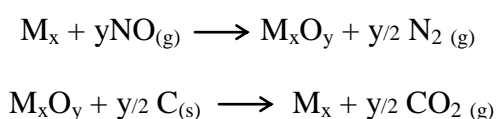


em que os primeiros dois passos são rápidos e a dessorção dos complexos de superfície (últimos dois passos) controla a velocidade da reacção.

Tomita *et al.* [139, 151], usando isótopos de NO, observaram que os grupos de oxigénio da superfície [C(O)] têm um papel muito importante na reacção. Os mesmos autores verificaram também que o NO se adsorve dissociativamente na superfície do carvão e que a formação de N₂ se dá de acordo com o mecanismo proposto por Suuberg, acima referido.

Na maioria dos estudos efectuados, a ordem da reacção em relação ao NO é 1 [123, 125, 128, 129, 137, 144, 154, 160], embora varie com a temperatura, podendo tomar valores entre 0 e 1 [123, 128, 137, 160, 208].

O mecanismo para a redução do NO, para a reacção catalítica, não difere substancialmente do proposto para a não catalítica. Os catalisadores promovem a quimissorção de NO, sendo reduzidos pelo carvão e oxidados pela fase gasosa [129-136, 144, 147, 158, 159]. Quanto mais estáveis forem os óxidos, menos activos serão como catalisadores. O gás dissocia-se na superfície do metal, produzindo-se átomos de oxigénio que migram da superfície do catalisador para a superfície do carvão ou para a interface metal/carbono, de acordo com o seguinte mecanismo:



Este mecanismo é análogo ao que ocorre noutras reacções de gaseificação com carvão [19, 94, 101, 183].

McKee [94-96, 101, 183] estudou o efeito de metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição, como catalisadores da gaseificação do carvão com O₂, CO₂, H₂O e H₂, concluindo que processo catalítico envolve um ciclo de oxidação-redução. O estado de oxidação do metal determina o seu comportamento, e a capacidade do precursor ser reduzido pelo carvão a um estado de oxidação mais baixo é um factor importante [133-135]. O sistema catalítico é mais ou menos

activo dependendo da capacidade do óxido ser reduzido pelo carvão e sofrer reacções redox na superfície do mesmo [129-136, 159].

Igualmente a capacidade do catalisador “molhar” e se espalhar na superfície do carvão promove um maior contacto catalisador/carvão, aumentando a reactividade. O efeito do catalisador depende da concentração, dispersão e mobilidade durante as condições reaccionais. O contacto catalisador/carvão deve ser o maior possível [2, 94, 95, 97, 101, 106, 109, 112, 158, 166, 171, 175, 183, 185, 186]. Para alguns sistemas catalíticos observam-se máximos de velocidade da reacção em gamas de temperaturas próximas do ponto de fusão ou próximas da temperatura de Tamman (metade da temperatura de fusão em K) em que há maior interacção catalisador/carvão e maior mobilidade deste [2, 94, 96, 99, 101, 112, 116, 168].

Yang *et al.* [158] usando a técnica de STM em atmosfera controlada, num estudo da reacção C-NO catalisada por metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição, observaram diferentes tipos de interacção catalisador/carvão. Para os metais alcalinos (Li, Na, K) o ataque no plano basal da grafite ocorria por “channeling” em multi-camadas e por recessão de arestas, ao passo que no caso dos metais alcalino-terrosos (Mg, Ca, Sr, Ba) e de transição (Cu, Co, Fe), se formavam “pittings” além de “channeling”. Para estes autores o passo limitante da reacção C-NO é a quebra da ligação C-C [158]. Os mesmos autores também observaram “pittings” no plano basal da grafite para a reacção não catalítica [154].

A reacção C-NO depende significativamente da composição do catalisador e da natureza do carvão [128, 130, 135]. Os principais factores que influenciam a velocidade das reacções com o carvão são:

- a) concentração dos centros activos na superfície do carvão,
- b) cristalinidade e estrutura do carvão,
- c) difusão dos gases reagentes para os centros activos.

A energia de activação para a reacção de gaseificação catalítica do carvão com NO diminui em relação à não catalítica. As energias de activação aparentes observadas para a reacção catalisada por Ni, Cu, Cr e Co (200°C-500°C) podem variar entre 30 e 59 kJmol⁻¹ [134].

Illán-Gómez *et al.* verificaram pela análise dos produtos de reacção que a conversão de NO ocorre por três etapas distintas, consoante a temperatura [129-136, 147, 152, 246]:

- i) a temperaturas inferiores a 300°C, N₂ e N₂O são os únicos produtos. Não se observam produtos que contenham oxigénio, com a excepção do N₂O. O oxigénio proveniente da

redução de NO é retido na superfície do catalisador/carvão. Esta etapa parece envolver uma quimissorção irreversível de NO, com retenção de oxigénio e evolução de compostos contendo azoto.

- ii) acima de 300°C, a concentração de N₂ continua a aumentar e observa-se o aparecimento de CO₂, ao mesmo tempo que a velocidade de redução de NO aumenta. Quanto mais activo o sistema catalítico, mais baixa é a temperatura em que a evolução de CO₂ se inicia. Pode observar-se um excesso de CO₂ em comparação com a quantidade de N₂, podendo tal estar relacionado com a retenção de oxigénio observada na primeira etapa.
- iii) acima de 500°C, a evolução de N₂ torna-se constante e observa-se a formação de CO. A razão CO/CO₂ aumenta com a temperatura. Os grupos oxigenados presentes na superfície de carvão decompõem-se com o aumento da temperatura, podendo haver um excesso de CO em relação à quantidade de NO reduzida. Verifica-se ainda ausência de N₂O, pois dando-se a quimissorção de NO nesta gama de temperaturas, apenas N₂ é produzido (em contraste com a quimissorção dissociativa da primeira etapa, em que se produz tanto N₂ como N₂O).

Outros autores obtiveram evoluções de produtos semelhantes [128, 160, 208]. Os centros activos que retêm e transferem o oxigénio para o carvão são diferentes dependendo da natureza das espécies químicas envolvidas em cada caso [130, 133-135].

Segundo Chambrion *et al.* [149, 151, 329, 330] a maioria do N₂ formado provém da reacção entre os complexos C(N) e o NO. Esta teoria foi confirmada por Matzner e Boehm [153].

Segundo vários autores [31, 126, 128, 129, 144, 155, 157, 158, 208, 237], a baixas temperaturas, a quimissorção (dissociativa) de NO dá origem à formação de complexos carbono-oxigénio e a dessorção destes complexos a mais altas temperaturas leva primeiramente à formação de CO₂ (criando centros activos livres, não ocupados, no carvão, que podem ser atacados por moléculas de NO). A temperaturas mais elevadas ocorre a formação de CO.

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos para a conversão catalítica de NO usando carvão comercial como suporte de vários catalisadores metálicos e respectivas misturas binárias. Efectuaram-se ensaios termogravimétricos obtendo-se energias de activação e ordens de reacção. Também se efectuaram ensaios de adsorção. Foram realizados ensaios a temperatura programada e de difracção de raios X para os sistemas catalíticos mais activos.

De acordo com os resultados experimentais obtidos de conversão, propuseram-se também mecanismos para a reacção com NO não catalítica e catalisada por Ba, a 400°C e a 700°C. Com base nestes mecanismos, obteve-se um modelo cinético para um reactor de leito fixo em estado estacionário e ajustaram-se os parâmetros por meio de regressões não lineares com a ajuda do programa “Scientist”, tendo-se obtido bons ajustes. Comparou-se ainda o comportamento do carvão comercial com o carvão obtido a partir de resíduos, realizando ensaios de adsorção a várias temperaturas e de conversão a temperatura programada. Os resultados obtidos apresentam-se a seguir.

4.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Realizaram-se ensaios de adsorção (20°C-100°C) com o carvão impregnado com 4%Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e V. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 4.1 (estes valores encontram-se no AnexoC, Tabela C.5).

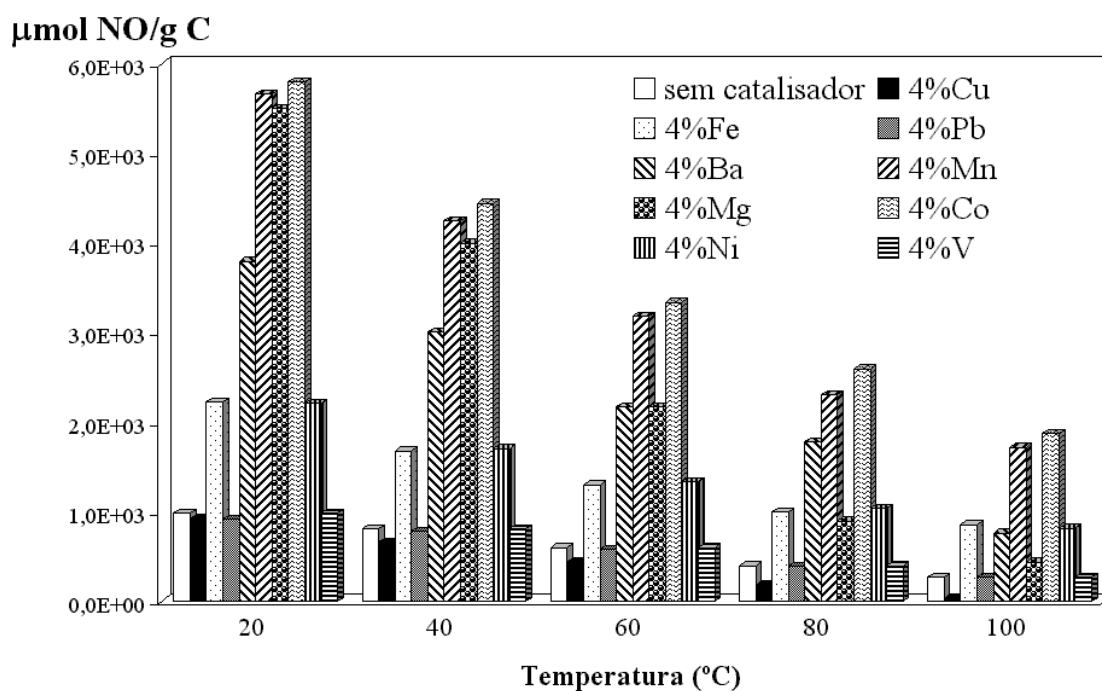


Figura 4.1. - Adsorção de NO (mistura de 0.5% em Argon) para vários sistemas catalíticos e não catalítico, a diferentes temperaturas.

Verifica-se que a adição de um metal (ou óxido) ao carvão aumenta a capacidade de adsorção, com excepção das amostras impregnadas com Pb e Cu. Este aumento depende do tipo de metal. A capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura.

Não existe uma correlação entre a capacidade de adsorção e a dispersão (Tabela 3.3). Seria de esperar que as amostras impregnadas com Ba, V e Fe tivessem maior capacidade de adsorção, uma vez que a dispersão metálica é maior, no entanto os melhores aditivos para a adsorção de NO são o Co, Mn e Mg. Este efeito mantém-se mesmo a temperaturas mais elevadas.

O NO é um híbrido de ressonância que possui duas fórmulas de estrutura, conforme se mostra na Figura 4.2, contendo ambas um electrão desemparelhado, o que lhe confere propriedades paramagnéticas [1]:

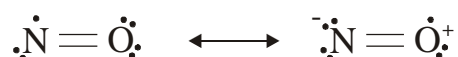


Figura 4.2. – Fórmulas de estrutura possíveis para a molécula de NO.

Vários autores demonstraram que os metais de transição com o Co, Ni, Fe, Cu e Ti podem aumentar a adsorção de NO [128, 129, 132-136, 159, 333]. No caso dos metais de transição, supõe-se que a adsorção se dê através do átomo de azoto que interage com a superfície, sendo as ligações envolvidas baseadas na interacção com os electrões *d* da camada electrónica de valência incompleta desses metais [321]. Todavia, no caso de metais alcalinos e alcalino-terrosos e La₂O₃ (iões La³⁺) em que as orbitais *d* de valência estão vazias (e as interiores completamente preenchidas), a adsorção através do átomo de azoto não é possível, uma vez que as ligações necessárias, não se podem formar. Assim a adsorção é mais provável através do átomo de oxigénio, pela sua deficiência em carga negativa [321].

Fizeram-se ainda ensaios de adsorção a 20°C com as misturas binárias, verificando-se a inexistência de efeitos sinérgicos, ou seja, a capacidade de adsorção das misturas é apenas a soma das capacidades de adsorção dos respectivos sistemas monometálicos (valores no Anexo C, Tabela C.6).

4.3. ESTUDOS CINÉTICOS

Realizaram-se ensaios termogravimétricos com o carvão comercial sem catalisador e impregnado com vários metais e respectivas misturas binárias, com o objectivo de determinar os parâmetros de Arrhenius. Efectuaram-se ainda ensaios, a 400°C e 800°C, variando a pressão de NO, com vista à determinação da ordem de reacção.

4.3.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS

Efectuaram-se ensaios termogravimétricos isotérmicos, usando carvão sem catalisador e impregnado com 4% Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e V. As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam as curvas de variação de peso (W) normalizado pela massa de carvão após o tratamento (W_0), ao longo do tempo, a várias temperaturas, para a reacção não catalítica e catalisada por Co, respectivamente.

A Figura 4.3 mostra que a velocidade da reacção não catalítica, é constante até à conversão quase total do carvão, sugerindo que há actividade catalítica devido à presença de minerais no carvão (1%). Na ausência destes minerais que actuam como catalisadores, de uma maneira geral, a velocidade é constante até 50% de conversão [2]. Na presença de catalisadores, a reacção global pode ser descrita como uma “frente” uniforme que avança pelo carvão, sendo a reacção de ordem zero relativamente a este.

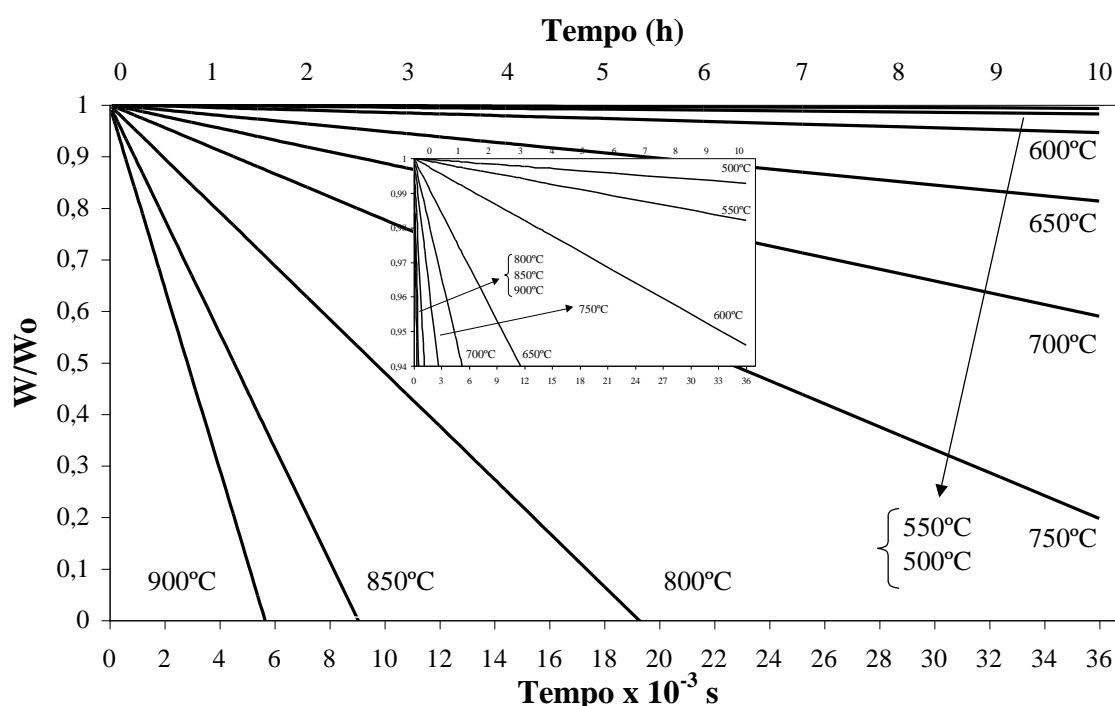


Figura 4.3. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando a mistura Argon+0.5%NO.

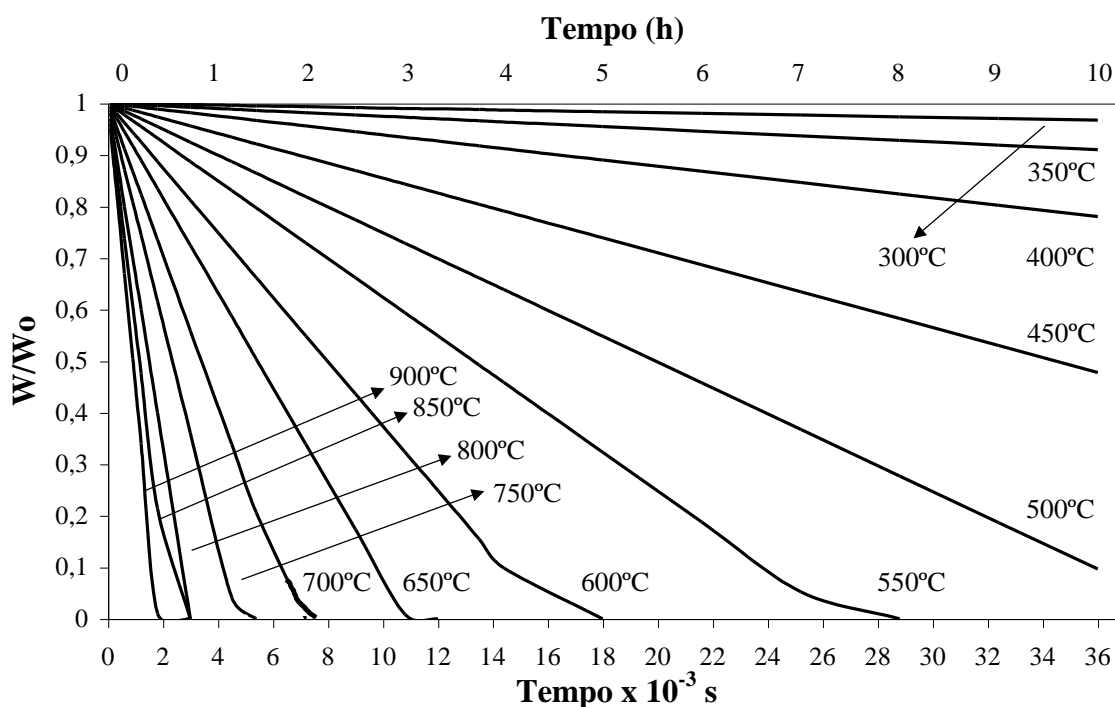


Figura 4.4. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% Co, usando a mistura Argon+0.5% NO.

A Figura 4.4. mostra que a velocidade é constante até 85% de conversão para a reacção catalisada por Co. Para conversões superiores, há uma diminuição drástica da actividade catalítica, sugerindo que a interacção catalisador/carvão foi reduzida. O aumento do tamanho das partículas de catalisador com a temperatura e com o tempo (sinterização) provoca uma diminuição da interacção deste com o carvão, desfavorecendo as reacções de oxidação/redução. Uma vez que se observa velocidade constante até cerca de 85% de conversão, a reacção é de ordem zero relativamente ao carvão.

Para os outros sistemas catalíticos, observaram-se comportamentos semelhantes, independentemente dos catalisadores e misturas estudados. Estes resultados encontram-se no Anexo D (Figuras D.1 a D.13).

As Figuras 4.5 e 4.14 mostram os gráficos de Arrhenius obtidos para a reacção não catalítica e catalisada pelos vários catalisadores estudados. Os valores das velocidades iniciais que deram origem a estas curvas encontram-se no Anexo C, Tabela C.7. No Anexo E (Figura E.1) encontra-se também um gráfico conjunto de todas estas curvas.

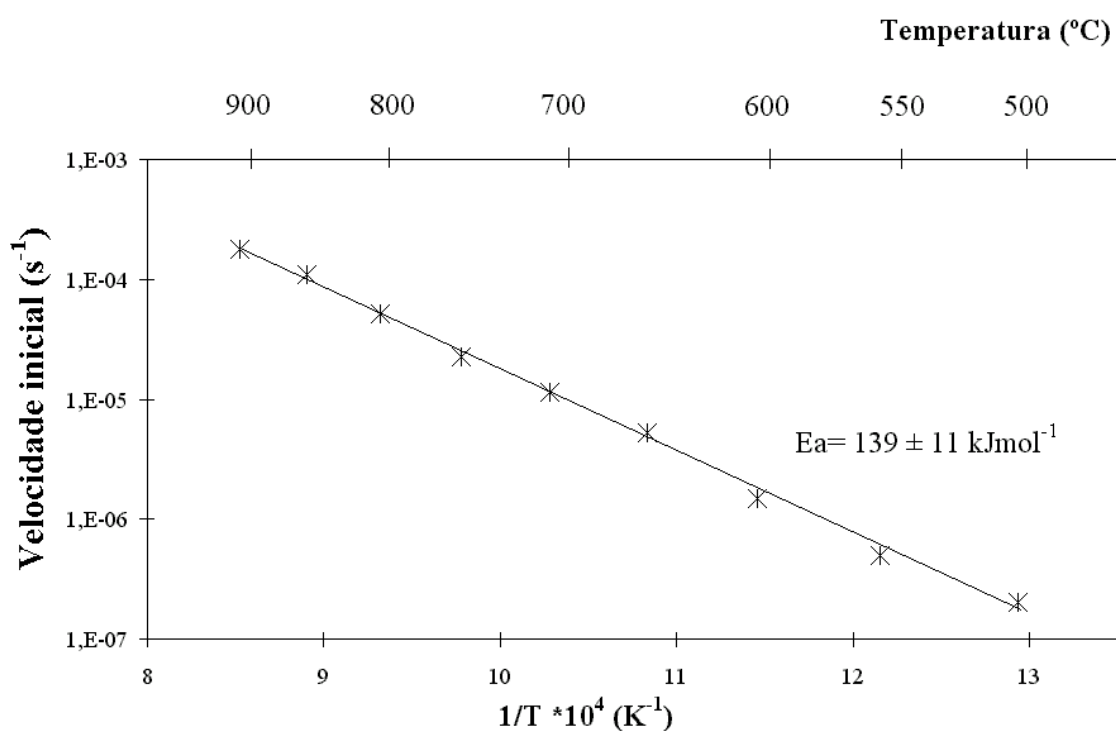


Figura 4.5. – Curva de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando a mistura Argon+0.5%NO.

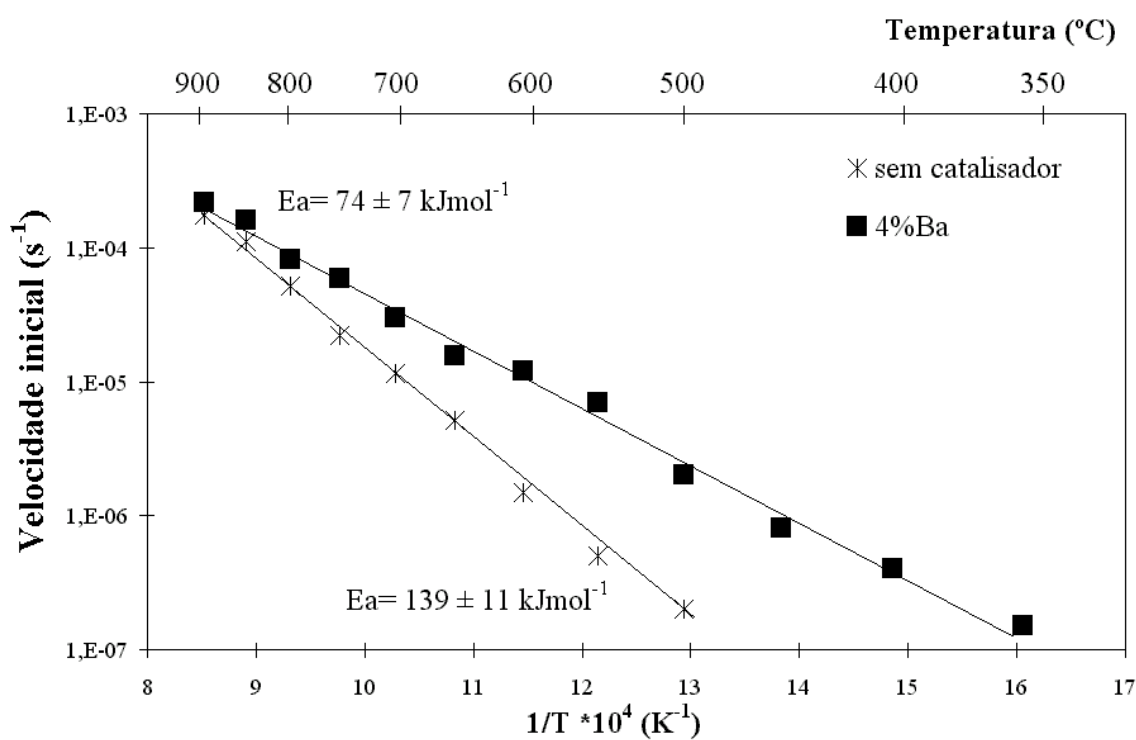


Figura 4.6. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ba, usando a mistura Argon+0.5%NO.

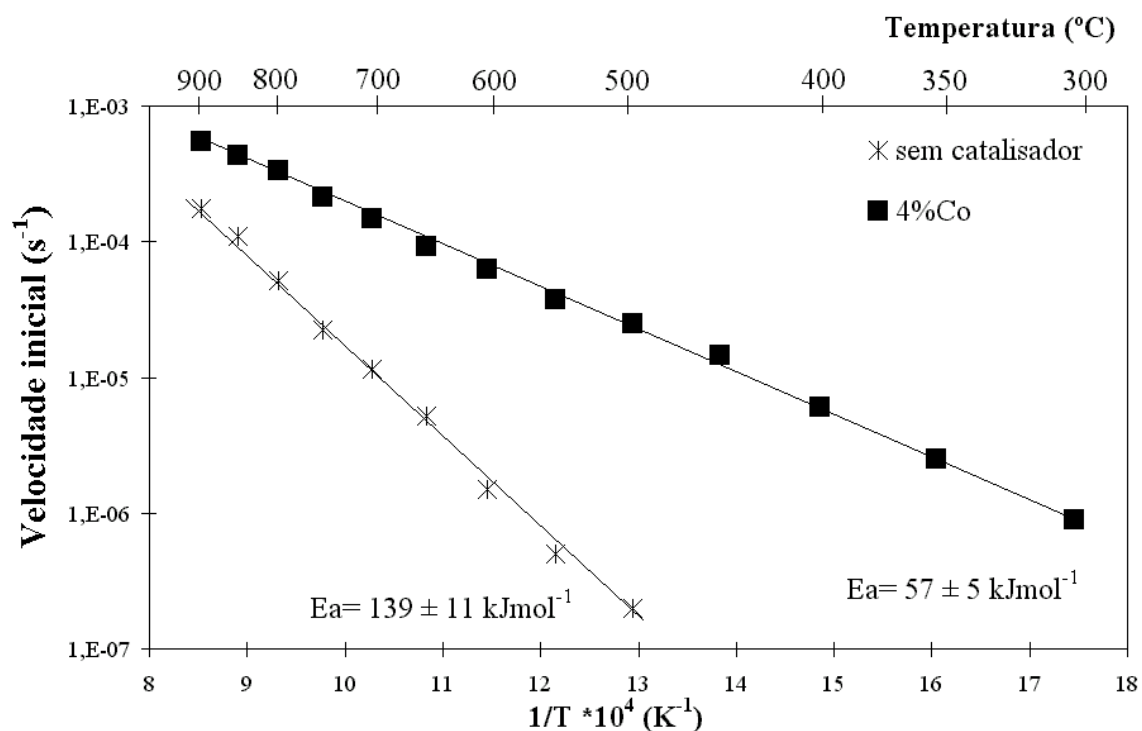


Figura 4.7. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Co, usando a mistura Argon+0.5%NO.

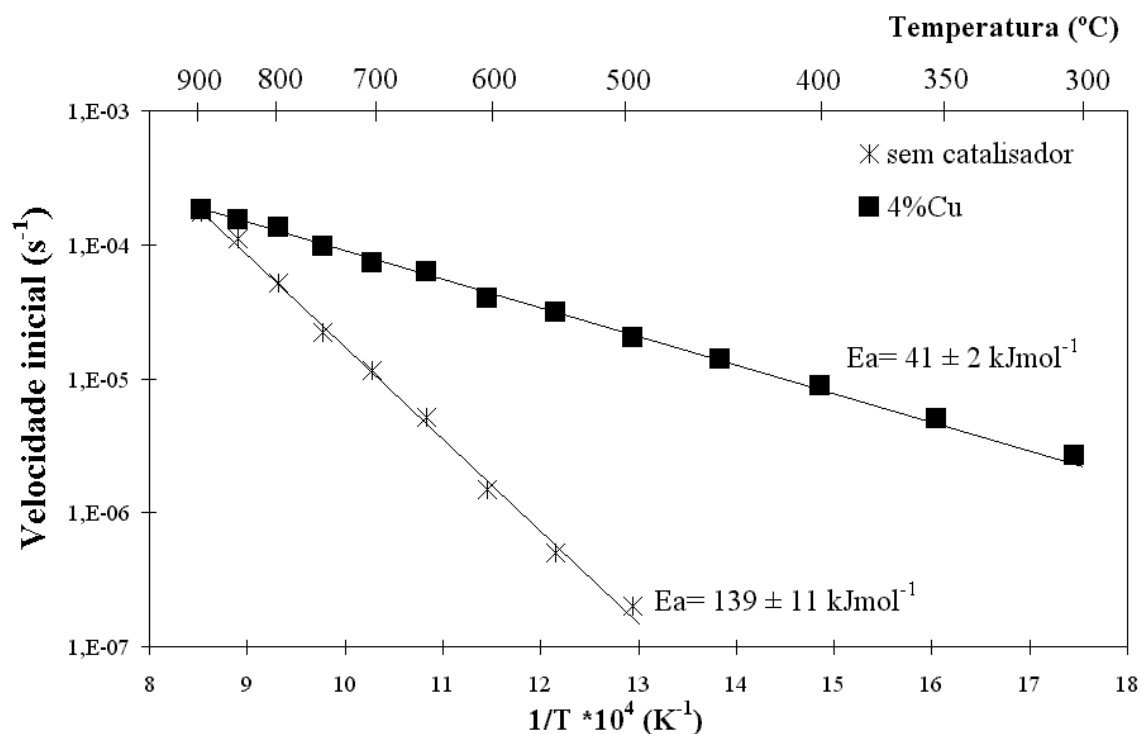


Figura 4.8. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Cu, usando a mistura Argon+0.5%NO.

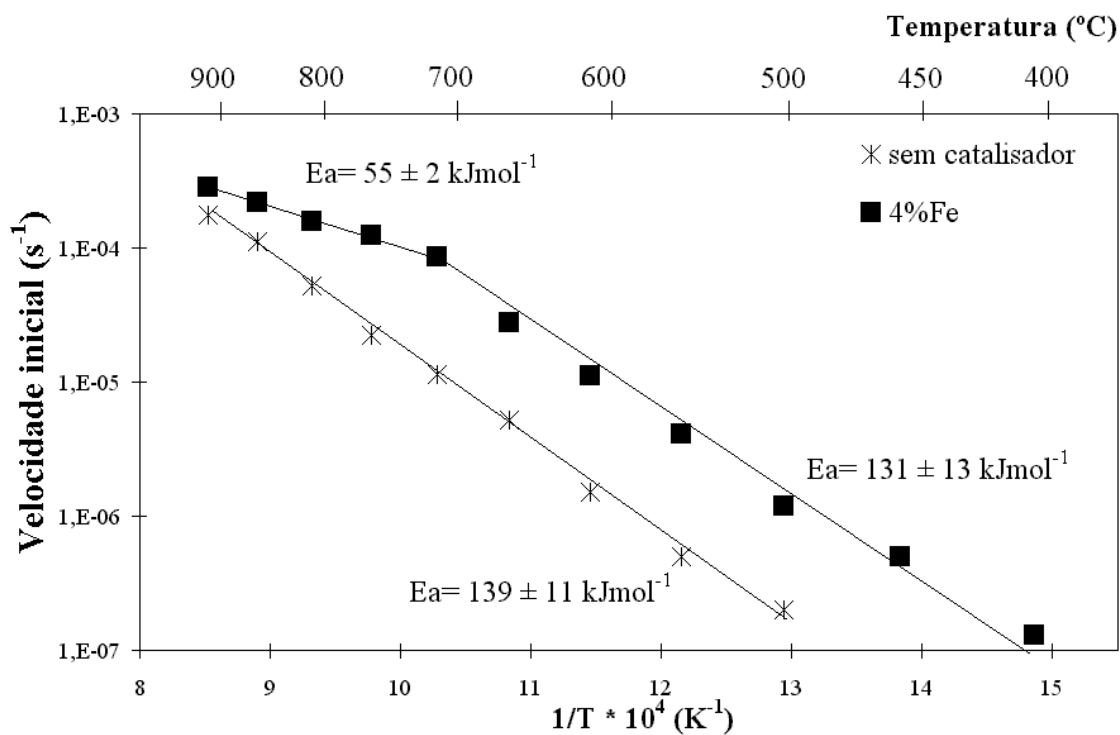


Figura 4.9. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Fe, usando a mistura Argon+0.5%NO.

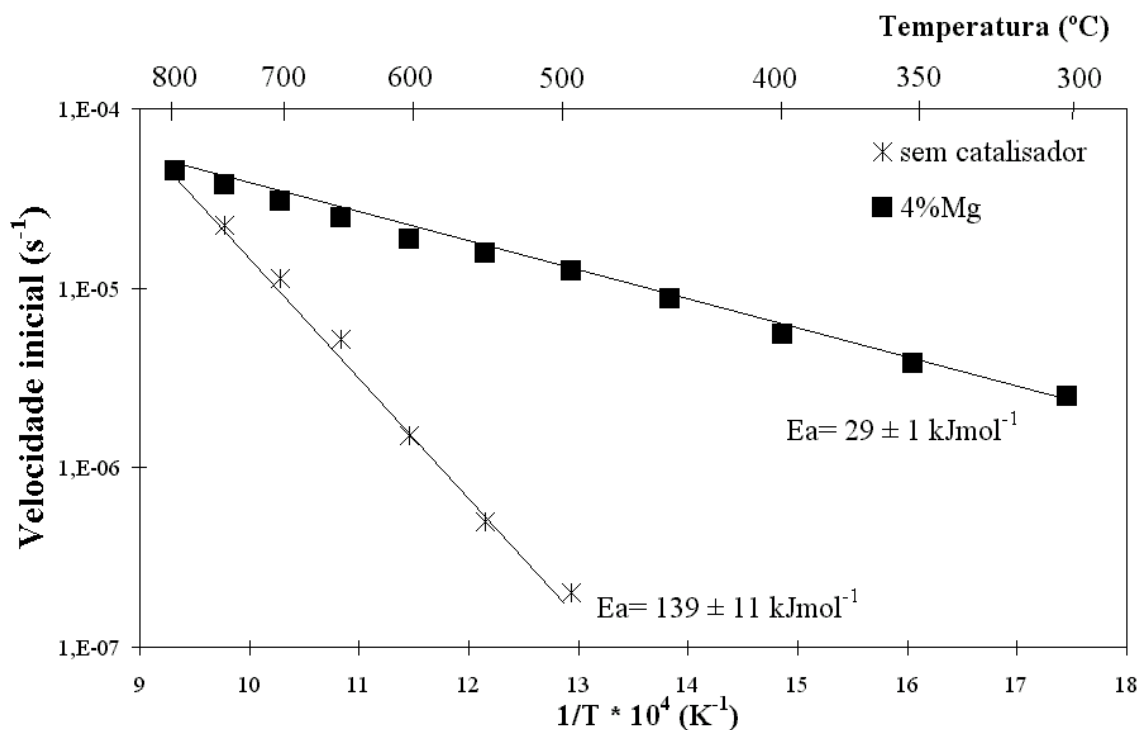


Figura 4.10. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Mg, usando a mistura Argon+0.5%NO.

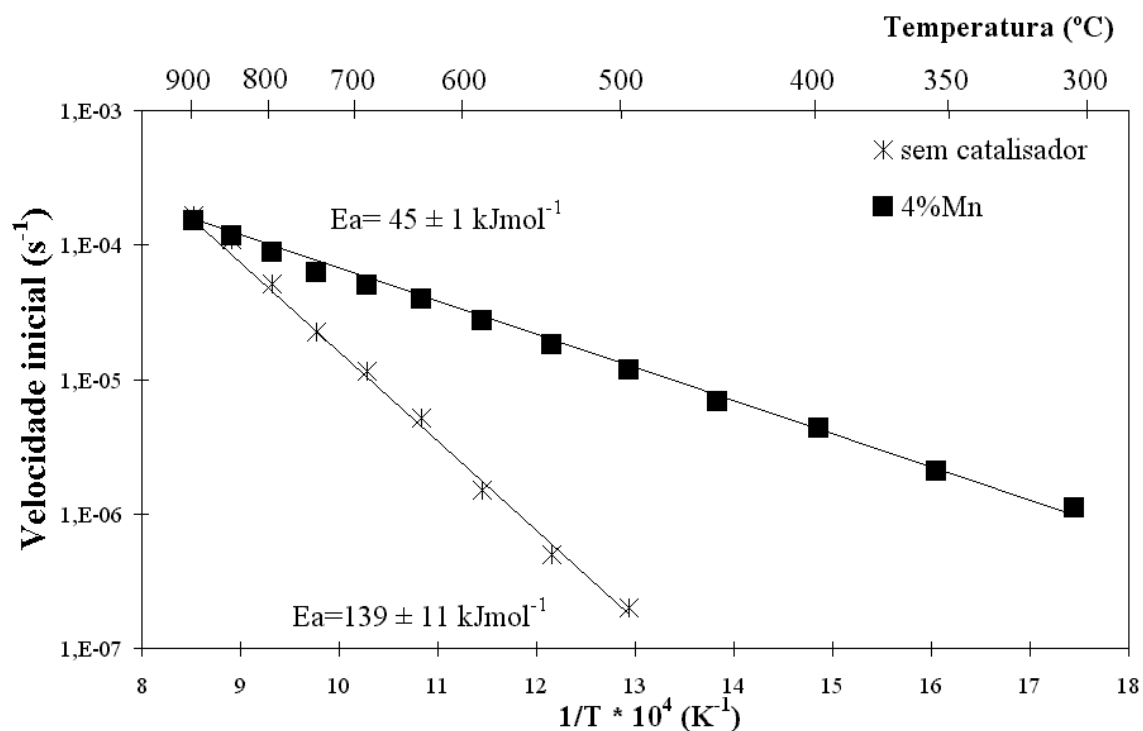


Figura 4.11. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Mn, usando a mistura Argon+0.5%NO.

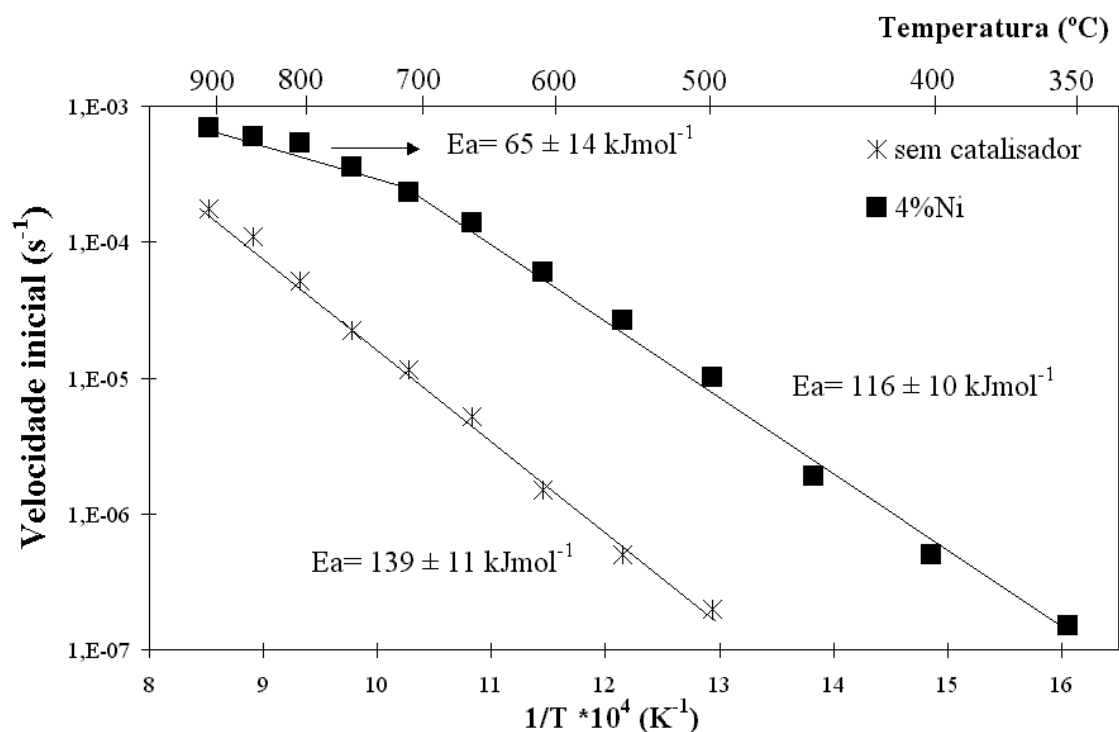


Figura 4.12. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ni, usando a mistura Argon+0.5%NO.

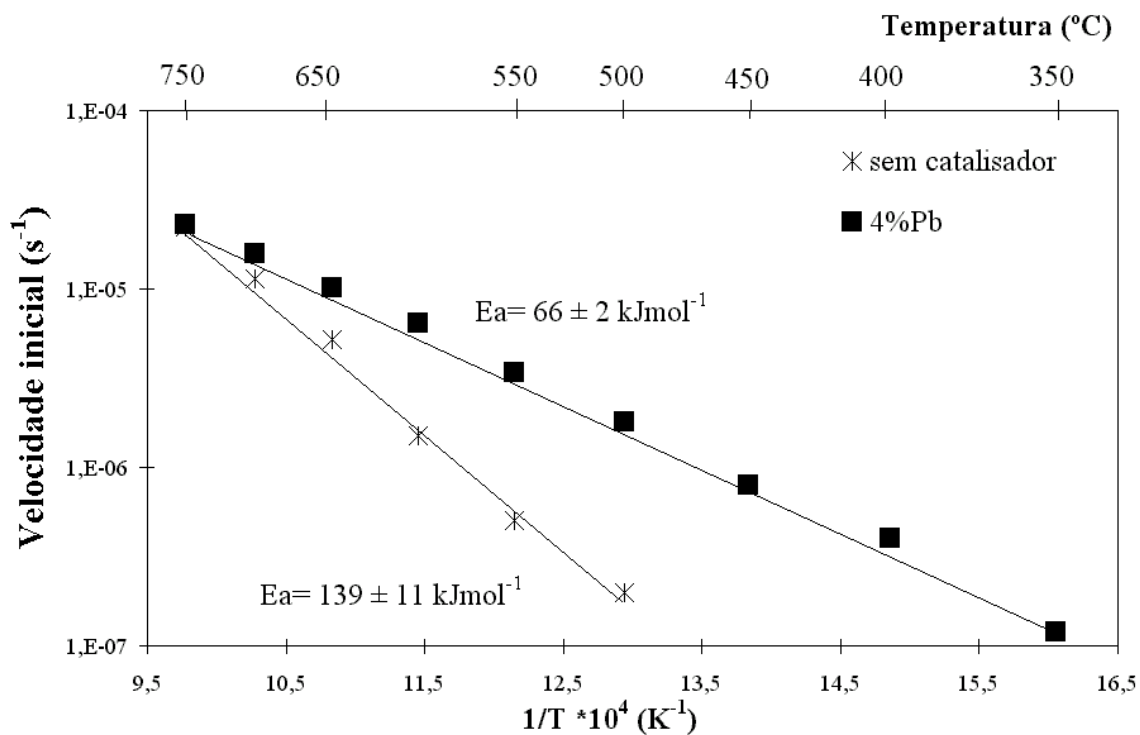


Figura 4.13. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%NO.

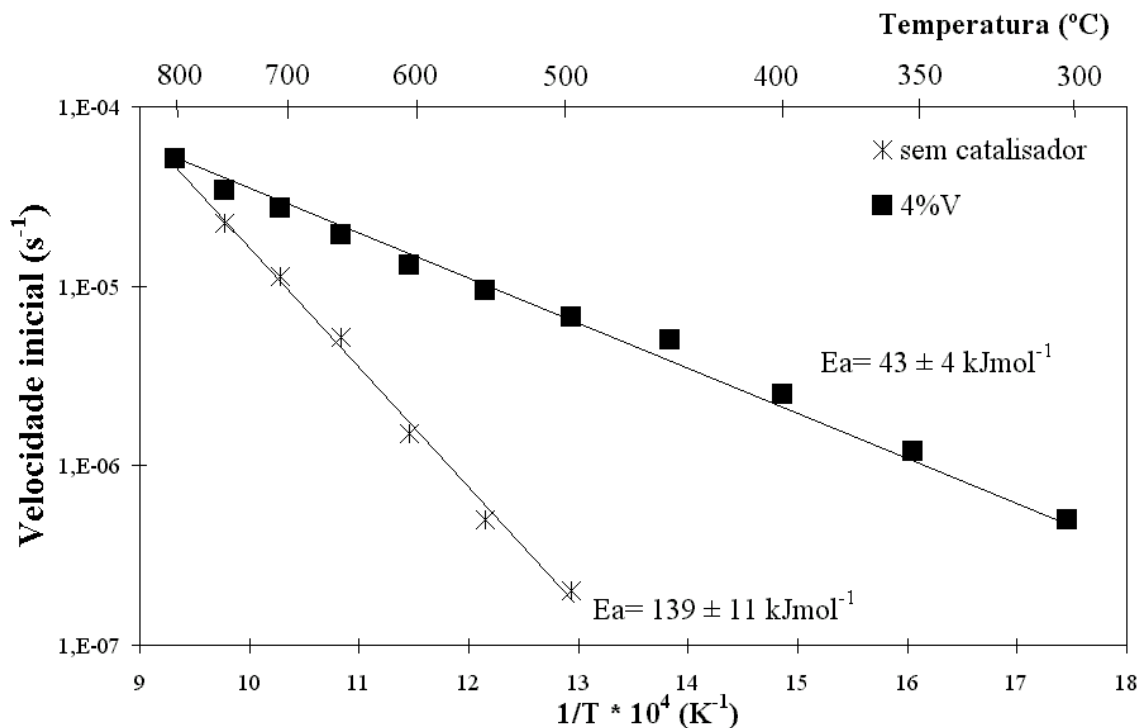


Figura 4.14. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%V, usando a mistura Argon+0.5%NO.

Os catalisadores mais activos são o Co e o Cu, embora todos os sistemas tenham efeito catalítico a baixa temperatura. A adição de catalisadores (Co, Ni, Cr, Fe, Cu, K, Ca) ao carvão aumenta a conversão de NO, conforme já verificado por outros autores [31, 122, 124, 126, 129-136, 141, 147, 152, 246].

Os valores obtidos para as energias de activação aparentes são da mesma ordem de grandeza dos publicados na literatura [105, 128, 129, 137, 144, 154, 160, 161, 208]. Todos os sistemas catalíticos diminuem a energia de activação (300°C-700°C). Observa-se que as energias de activação para as reacções catalíticas são inferiores ao valor obtido sem catalisador. Tal pode ser explicado com uma alteração de mecanismo e/ou de passo controlador quando se passa do carvão sem catalisador para o carvão com catalisadores.

O Fe e o Ni possuem um comportamento diferente dos outros catalisadores. Para estes catalisadores, as curvas de Arrhenius apresentam duas zonas com energias de activação diferentes. A energia de activação obtida entre 300°C e 700°C (131 kJmol^{-1} e 116 kJmol^{-1} , respectivamente) é da mesma ordem de grandeza da verificada para a reacção não catalítica (138 kJmol^{-1}), no entanto, os valores dos factores pré-exponenciais são mais elevados, sugerindo um aumento do número de centros activos (valores no Anexo C, Tabela C.8). As energias de activação obtidas entre 700°C e 900°C (65 kJmol^{-1} e 55 kJmol^{-1}) são da mesma ordem de grandeza das obtidas para os outros sistemas catalíticos, sugerindo mais uma vez a existência de limitações difusionais internas, apesar do tamanho das partículas de carvão ser inferior a $30 \mu\text{m}$.

Realizaram-se ainda ensaios a 450°C e a 800°C, com as misturas binárias, de modo a verificar a existência de efeitos sinérgicos (os valores de velocidade inicial obtidos encontram-se no Anexo C, Tabelas C.9 e C.10). De uma maneira geral, todas as misturas com Ba exibiram efeitos sinérgicos a 800°C. Conforme se verificou no Capítulo 3, o Ba é um dos catalisadores que menores tamanhos de partículas apresenta, o que resulta em dispersões elevadas. A presença de Ba na superfície do carvão parece aumentar a sua reactividade. Os ensaios de difracção de raios X realizados em azoto (capítulo 3) sugerem que este catalisador funde. O aumento das propriedades “molhantes” do catalisador na superfície do carvão promove a interacção catalisador/carvão [2, 94, 95, 97, 101, 106, 109, 112, 158, 166, 171,

175, 183, 185]. No entanto o efeito do Ba não é tão relevante a 450°C, provavelmente devido ao facto da temperatura de fusão das fases ser superior a 800°C.

A maioria das misturas apresentou uma velocidade inicial de gaseificação apenas semelhante à adição das velocidades iniciais dos catalisadores individuais. Observaram-se contudo efeitos sinérgicos bastante significativos para as misturas 4%Fe+4%V, 4%Ba+4%Pb e 4%Fe+4%Ba, 4%Ba+4%Mn e 4%Cu+4%V.

As Figuras 4.15 a 4.19 apresentam as curvas de Arrhenius para as misturas binárias de catalisadores mais activas e respectivos sistemas monometálicos. No Anexo C, Tabela C.11 encontram-se os valores das velocidades iniciais de gaseificação para estas misturas. No Anexo E, Figura E.2) encontra-se um gráfico conjunto destas curvas.

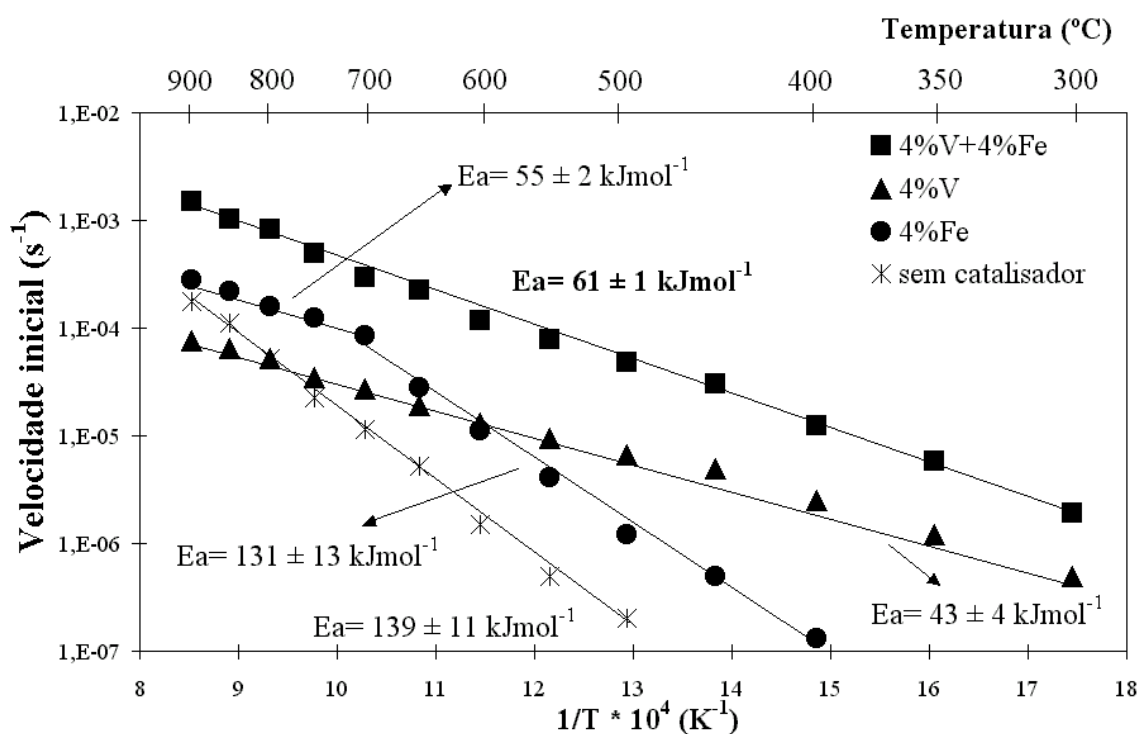


Figura 4.15. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Fe+4%V e sistemas com 4%Fe, 4%V e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%NO.

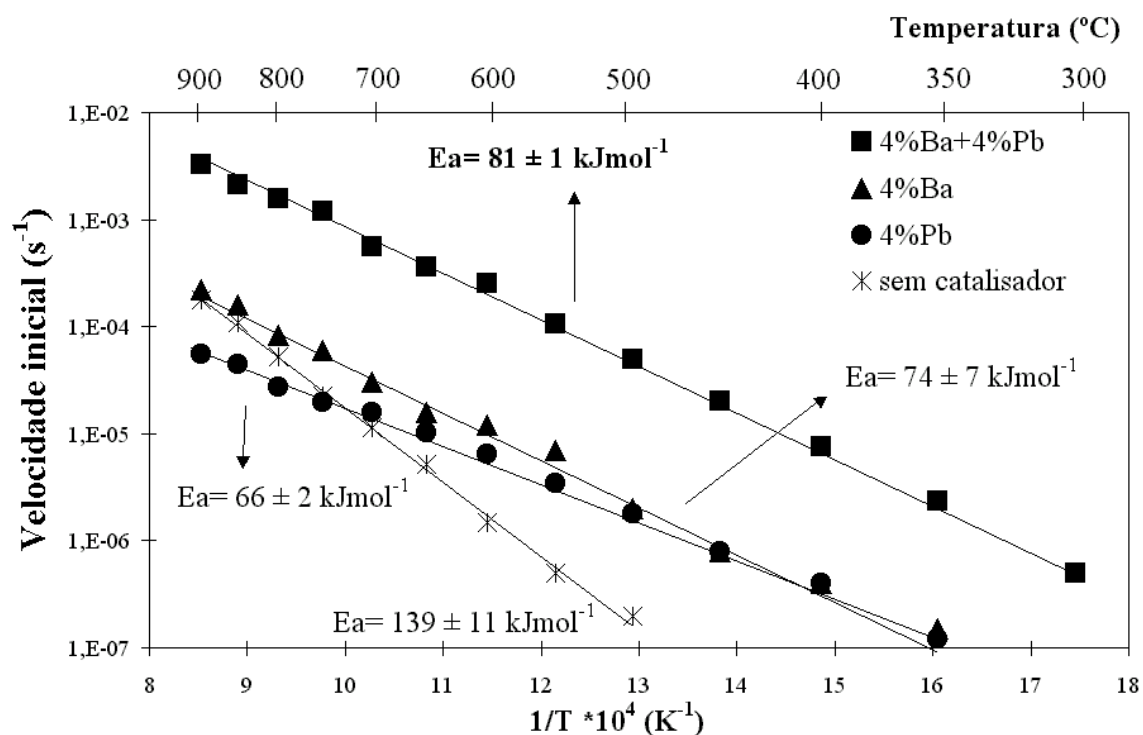


Figura 4.16. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Pb e sistemas com 4%Ba, 4%Pb e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%NO.

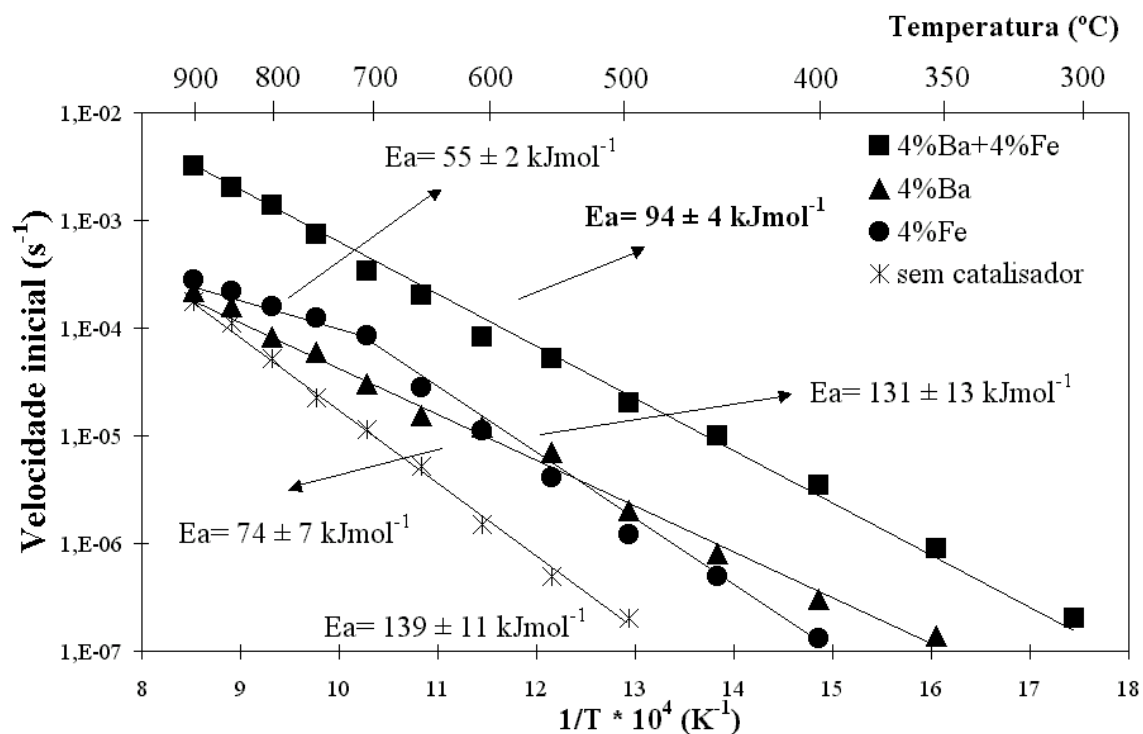


Figura 4.17. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Fe e sistemas com 4%Ba, 4%Fe e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%NO.

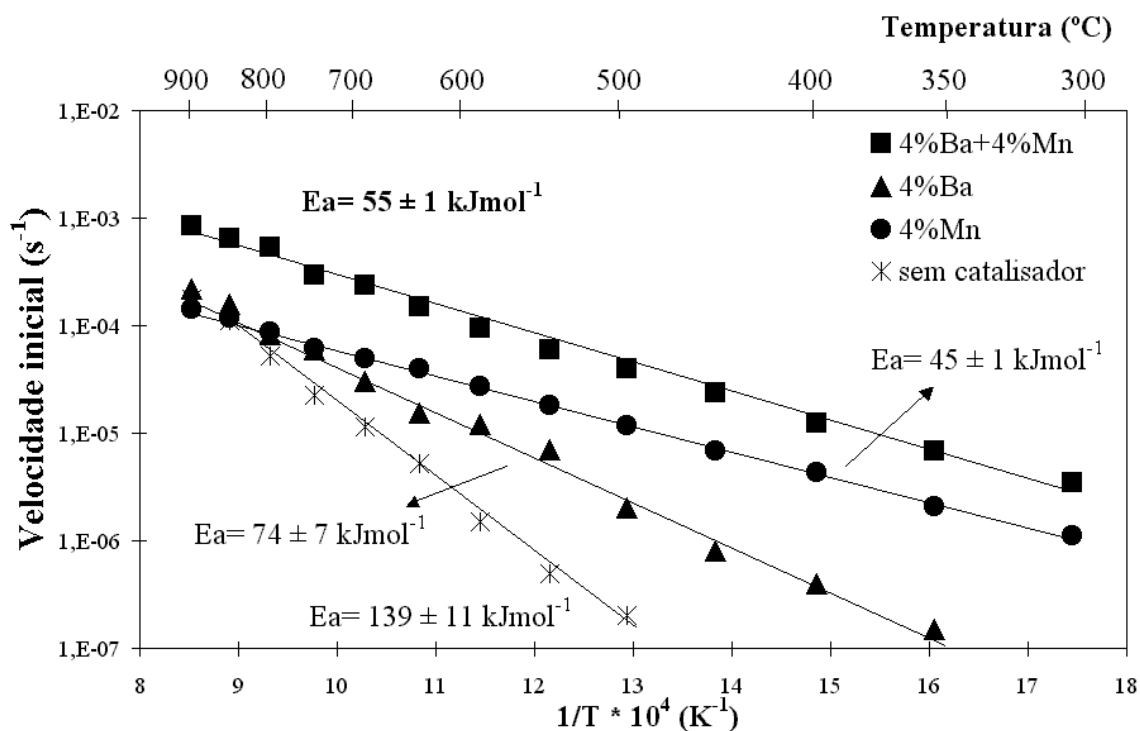


Figura 4.18. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Mn e sistemas com 4%Ba, 4%Mn e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%NO.

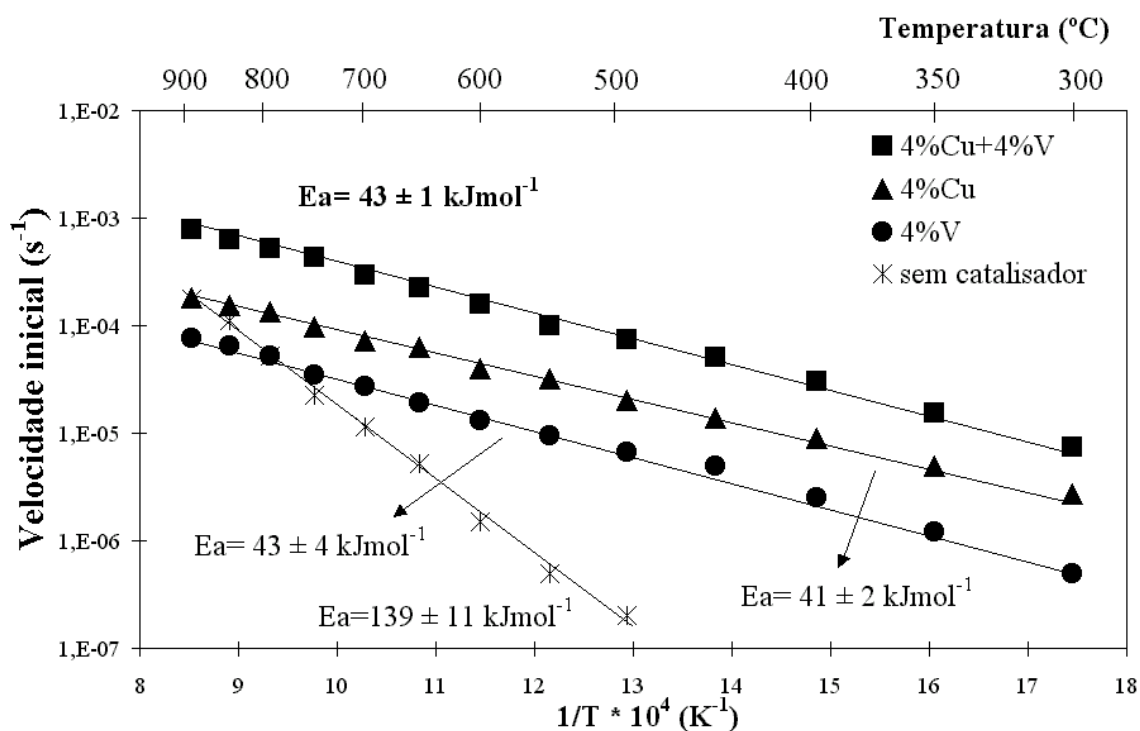


Figura 4.19. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Cu+4%V e sistemas com 4%Cu, 4%V e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%NO.

Verifica-se assim que as misturas exibem maior actividade catalítica que os catalisadores individuais, conforme demonstrado por outros autores [125, 156, 195].

Os valores obtidos para as energias de activação aparentes são muito semelhantes aos obtidos para os sistemas catalíticos individuais (e em alguns sistemas inferiores a estes). Esses valores são também da mesma ordem de grandeza dos obtidos entre 700°C e 900°C para os sistemas com Fe e Ni (65 kJmol^{-1} e 55 kJmol^{-1} , respectivamente), onde parecem existir limitações difusionais internas.

4.3.3. ORDENS DE REACÇÃO RELATIVAMENTE AO NO

Determinaram-se as ordens de reacção a 450°C e a 800°C para a reacção não catalítica, obtendo-se praticamente ordem zero a ambas as temperaturas (Tabela C.15 do Anexo C).

A maioria dos estudos efectuados por outros autores referem que a reacção é de ordem 1 relativamente ao NO, embora possa variar entre 0 e 1 consoante a temperatura [123, 125, 128, 129, 137, 144, 154, 160, 208].

Para a reacção catalítica (sistemas mono e bimetalicos), as ordens variaram também entre 0 e 1, consoante a temperatura (Tabela C.15 do Anexo C).

4.4. ENSAIOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS X *IN SITU*

Pretendeu-se identificar as fases presentes em condições reaccionais nos ensaios termogravimétricos e de reacção a temperatura programada.

As Figuras 4.20 a 4.33 apresentam os difractogramas obtidos a várias temperaturas, para os sistemas impregnados com um só catalisador, bem como para as respectivas misturas binárias que exibiram os maiores efeitos sinérgicos. Não se apresentam os ensaios à temperatura ambiente e após o pré-tratamento (em atmosfera inerte) uma vez que os mesmos se encontram no Capítulo 3.

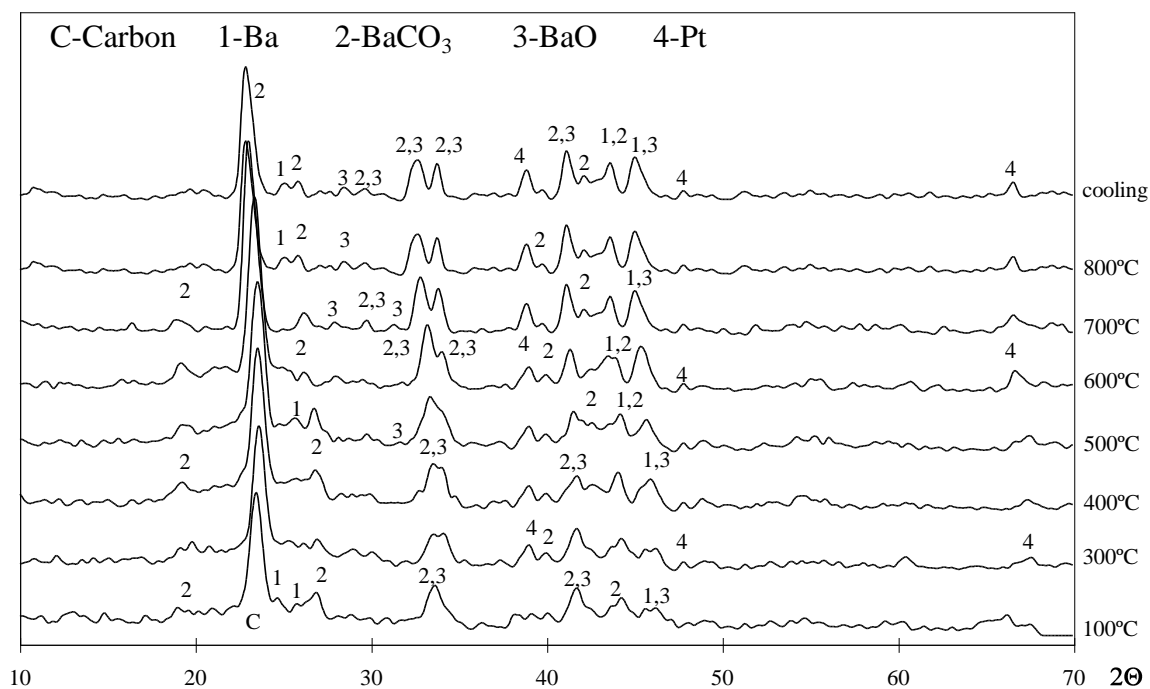


Figura 4.20. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Ba, usando Argon+0.5% NO.

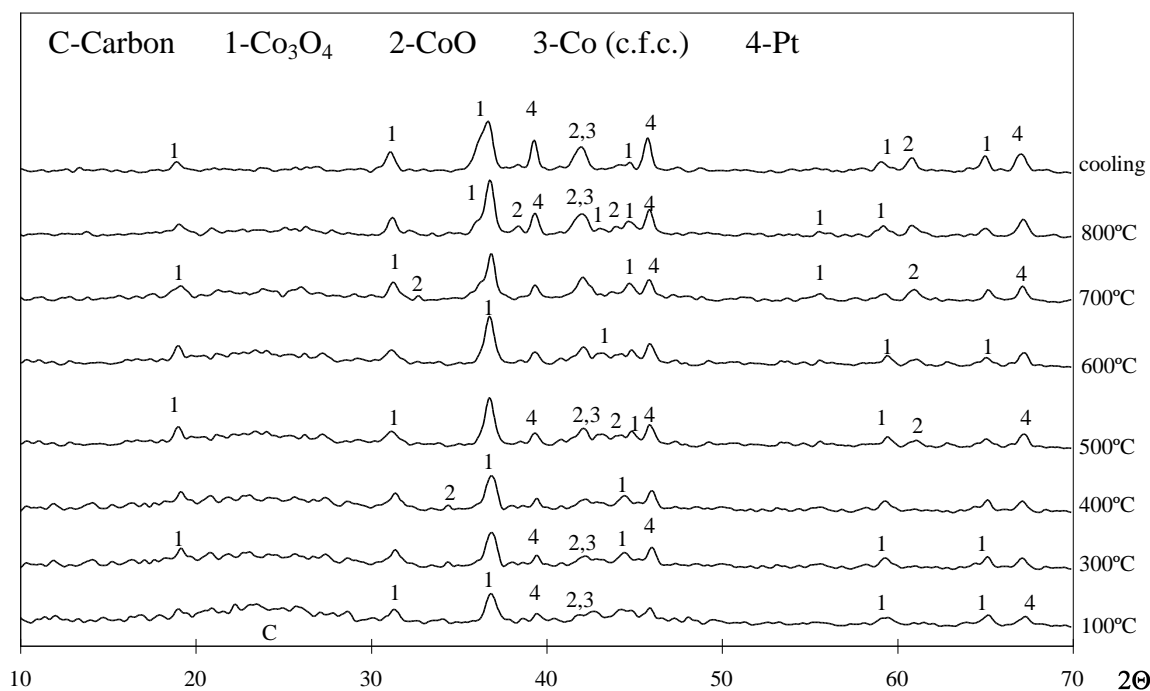


Figura 4.21. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Co, usando Argon+0.5% NO.

Verifica-se que para a amostra impregnada com 4% Ba (Figura 4.20) praticamente todas as fases detectadas (BaCO₃, BaO e Ba) se mantêm até 800°C e após arrefecimento da amostra (cooling). Não se observou fusão de nenhuma das fases, embora tal tenha sido detectado em atmosfera

inerte. Muitas das riscas características destas fases são quase coincidentes, implicando que alguns dos picos observados podem corresponder a uma ou outra fase identificada, ou mesmo às duas (como no caso do BaCO_3 e BaO). Nota-se um estreitamento dos picos, à medida que a temperatura aumenta, sugerindo um aumento do tamanho das partículas (sinterização).

Os picos mostram desvios para valores de 2θ mais baixos, à medida que a temperatura aumenta, o que revela uma expansão da rede cristalina. Os picos referentes à platina aparecem também no difractograma. A sua presença pode dever-se à exposição do porta-amstras ao feixe de raios X, quando o carvão se gaseifica e também às diferentes formas como se compactou a amostra, tal como foi referido no Capítulo 3.

O difractograma da amostra impregnada com 4%Co (Figura 4.21) revela a coexistência de Co_3O_4 , CoO , Co entre 100°C e 800°C , e após arrefecimento da amostra. À medida que a temperatura aumenta, há um aumento do tamanho das partículas (sinterização).

Na Figura 4.22 verifica-se a presença de CuO e Cu entre 100°C e 800°C e após arrefecimento da amostra. Os picos em geral vão ficando mais estreitos à medida que a temperatura aumenta, sugerindo um aumento do tamanho das suas cristalites.

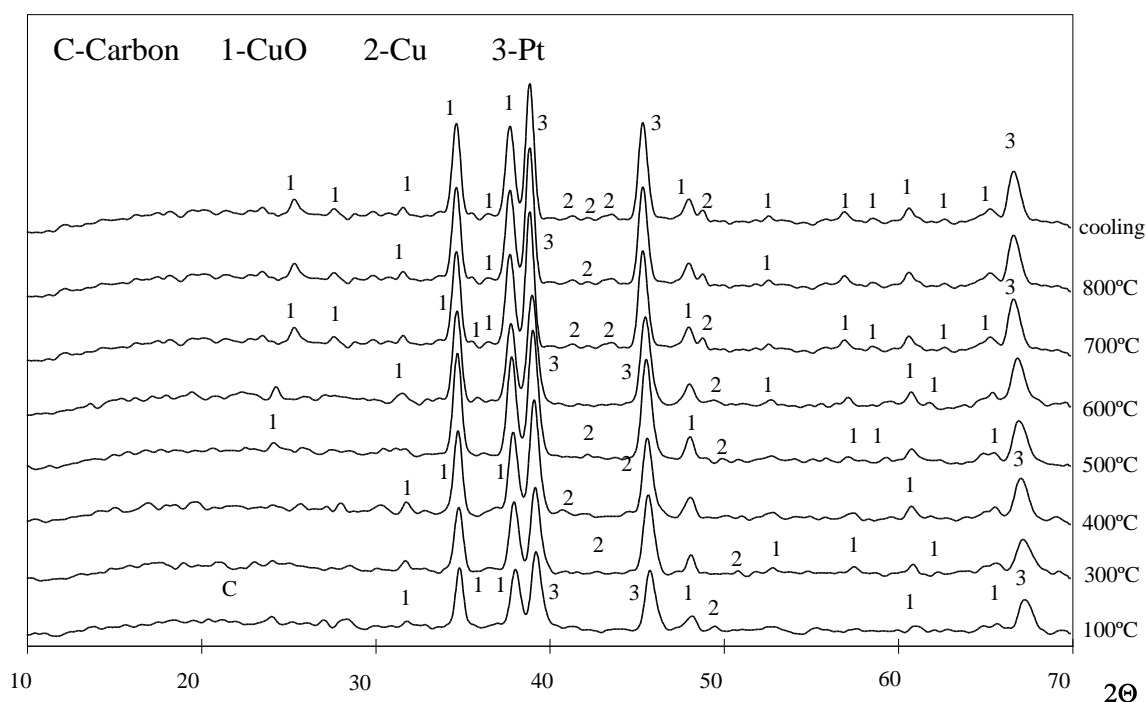


Figura 4.22. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Cu, usando Argon+0.5% NO.

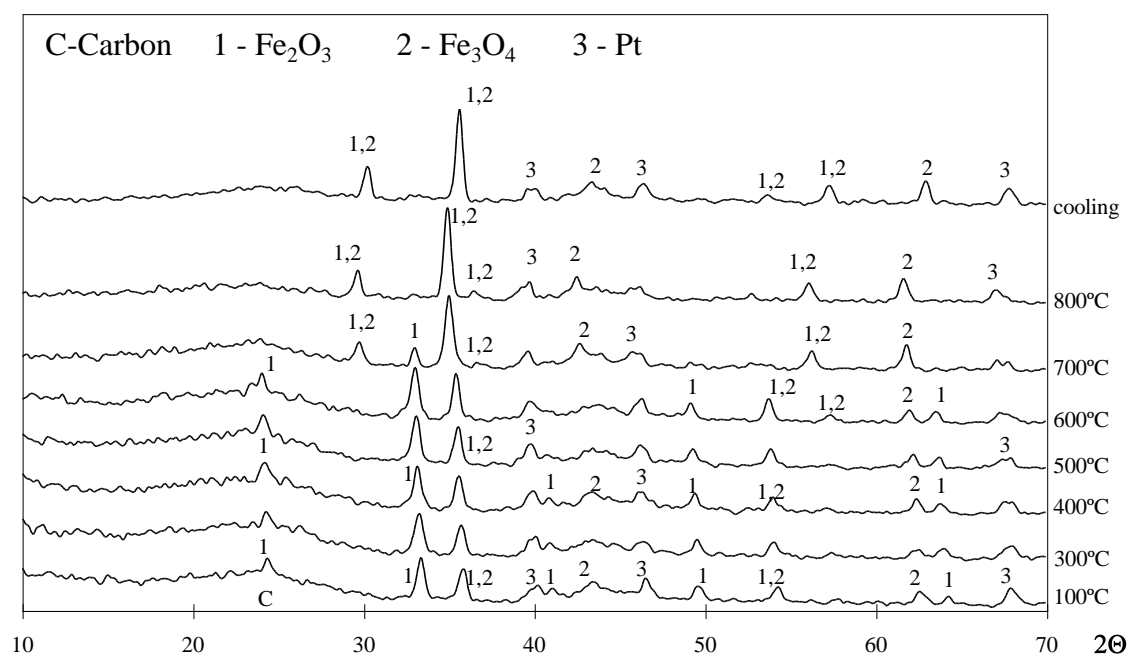


Figura 4.23. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Fe, usando Argon+0.5%NO.

Na Figura 4.23 as fases detectadas são Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . A 700°C desaparecem alguns picos referentes ao Fe_2O_3 ($2\theta \approx 24^\circ$, 32° , 41° , 49° e 64°). O último deles aparece de novo, pouco resolvido, após o arrefecimento da amostra, sugerindo fusão. A $2\theta \approx 54^\circ$, desaparece também um pico atribuído a um dos dois óxidos (ou a ambos), que torna a aparecer após o arrefecimento da amostra. Acima de 700°C, os picos restantes são comuns ao Fe_3O_4 e podem até ser originados apenas por esta fase. Tal pode ser uma possível explicação para a modificação da energia de activação da reacção observada exactamente a 700°C (Figura 4.9).

Com o aumento da temperatura parece haver aumento do tamanho das partículas.

Na Figura 4.24 apresenta-se o difractograma obtido para a amostra impregnada com 4%Mg, observando-se a presença de MgO e MgCO_3 entre 100°C e 800°C e após o arrefecimento. As riscas características destes compostos sobrepõem-se na maioria dos casos, sendo difícil a identificação.

A Figura 4.25 mostra que as fases presentes em condições reaccionais são Mn_3O_4 e MnO_2 . A maioria dos picos tornam-se mais estreitos com o aumento de temperatura, revelando possível sinterização. A intensidade dos mesmos, em geral, aumenta após o arrefecimento da amostra.

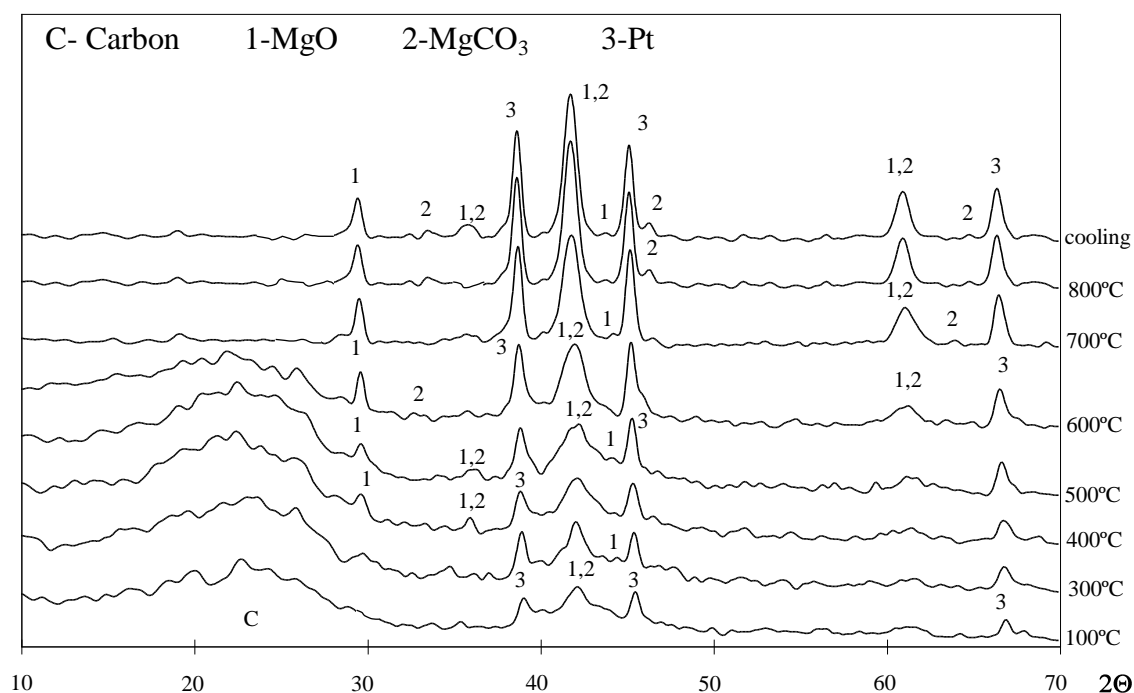


Figura 4.24. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Mg, usando Argon+0.5% NO.

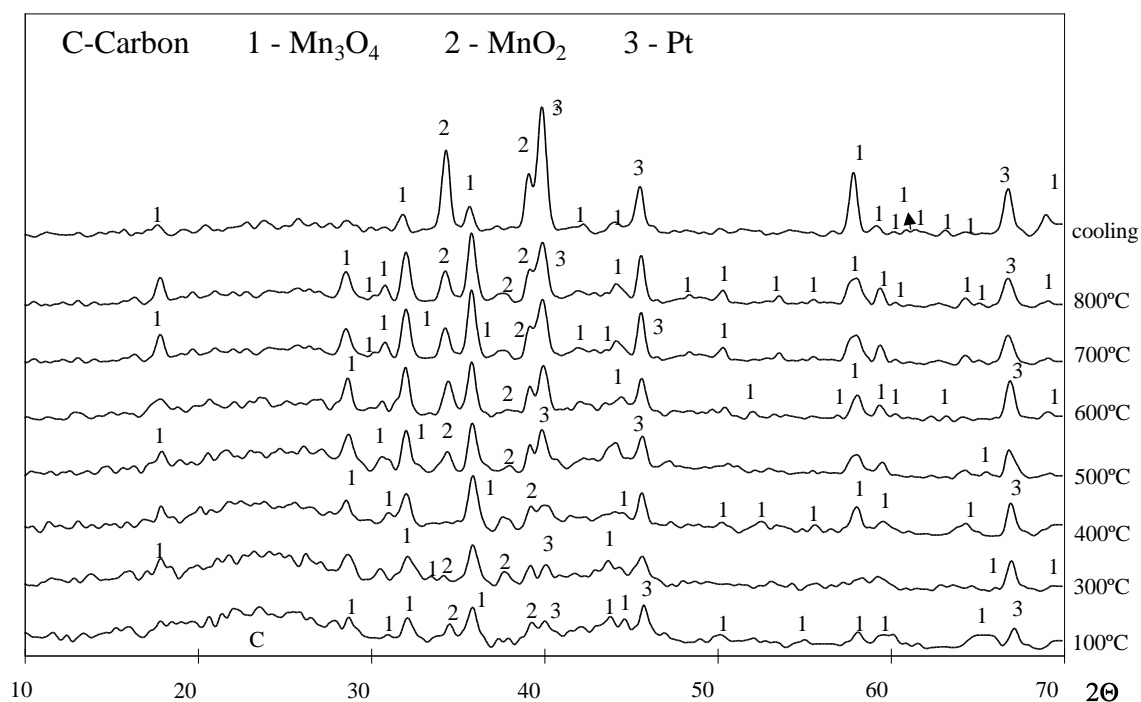


Figura 4.25. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Mn, usando Argon+0.5% NO.

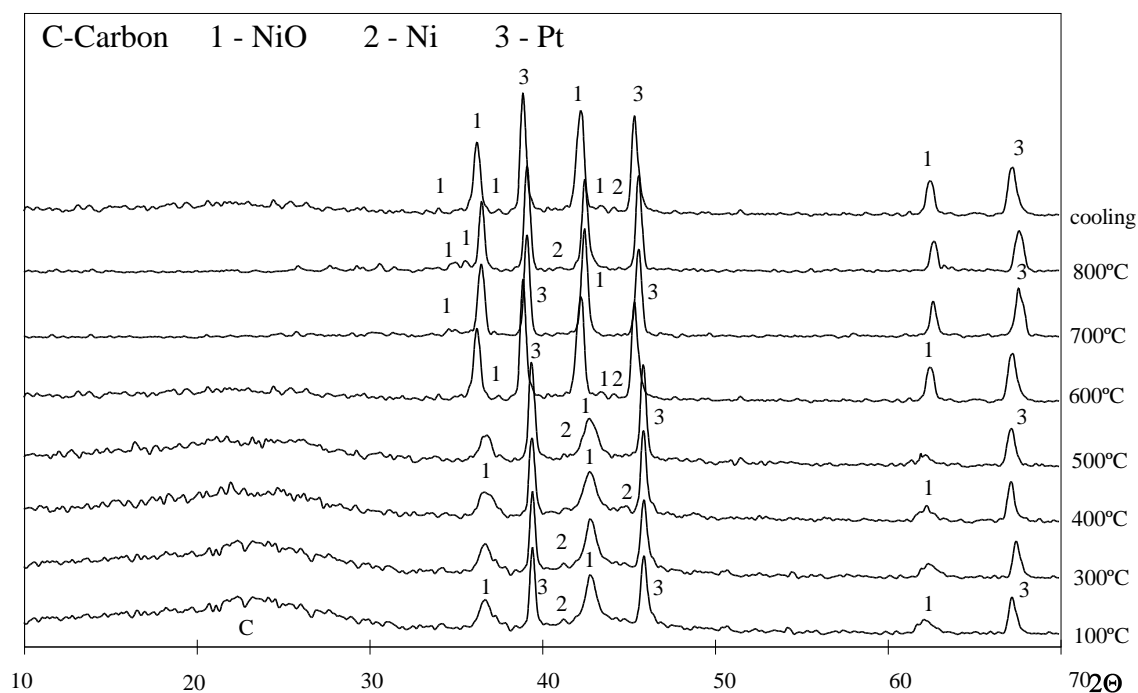


Figura 4.26. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Ni, usando Argon+0.5%NO.

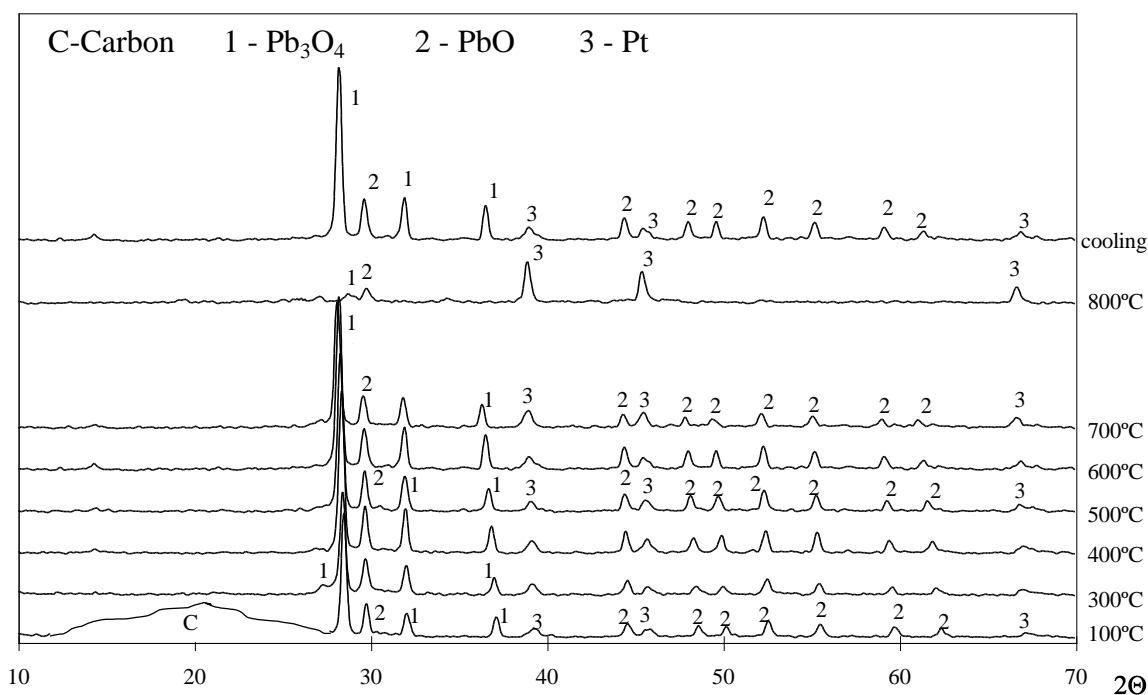


Figura 4.27. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Pb, usando Argon+0.5%NO.

Na Figura 4.26 observa-se a presença de NiO e Ni. Com o aumento de temperatura, o tamanho das partículas de NiO parece aumentar. Observa-se que a partir de 700°C o sinal do Ni confunde-se com o “ruído de fundo”. É possível que o níquel esteja na sua maioria na forma de

óxido a partir desta temperatura e tal tenha a ver com a modificação da energia de activação que ocorre precisamente a 700°C (Figura 4.12).

A Figura 4.27 mostra o difractograma da amostra impregnada com 4%Pb. Verifica-se que ambas as fases (Pb_3O_4 e PbO) existem em toda a gama de temperaturas. As partículas Pb_3O_4 parecem ter dimensões superiores às de PbO . A 800°C a maioria dos picos referentes a ambos os óxidos desaparece. Esta transformação sugere fusão do catalisador. Todos os picos tornam a aparecer após o arrefecimento da amostra, confirmando essa suposição.

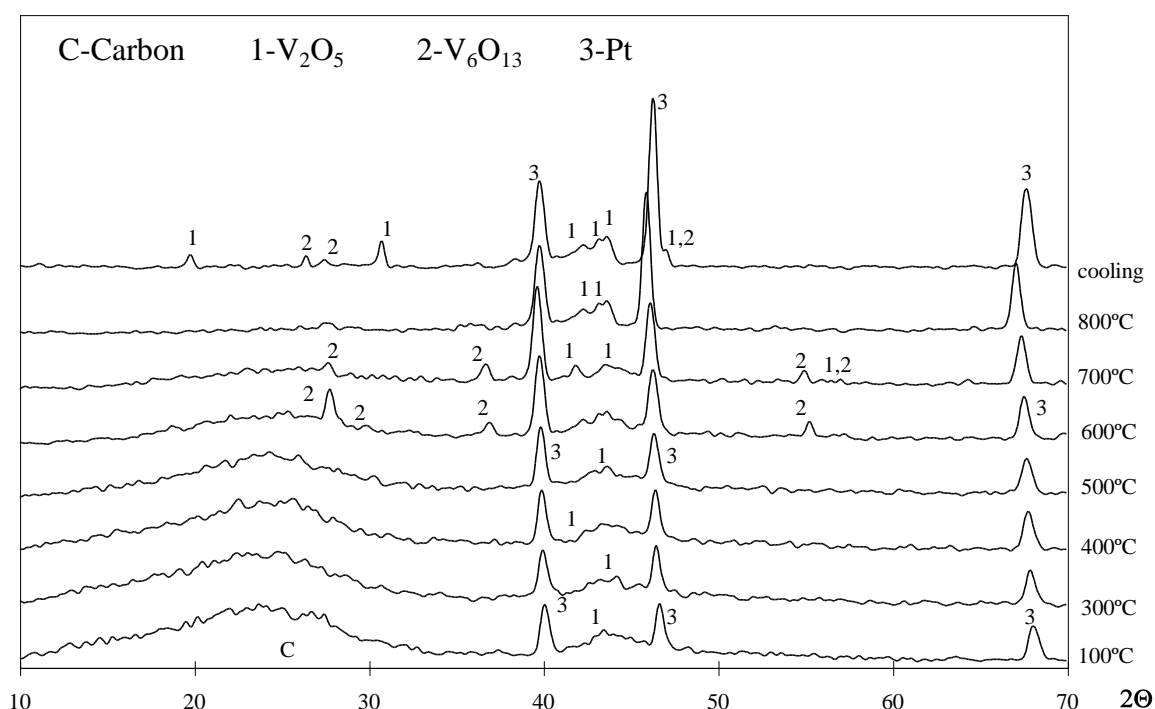


Figura 4.28. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% V, usando Argon+0.5%NO.

Na Figura 4.28, verifica-se que os picos de V_2O_5 são largos, sugerindo partículas pequenas, ao passo que os de V_6O_{13} são mais estreitos, sugerindo partículas grandes. Apenas se observa este último óxido a temperaturas superiores a 600°C. À medida que a temperatura aumenta, os picos de V_6O_{13} tornam-se menos intensos, o que sugere haver fusão desta fase.

Para a mistura de 4%Fe+4%V (Figura 4.29), verifica-se a presença Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , V_2O_5 e V_6O_{13} . À medida que a temperatura aumenta até 700°C, os picos vão em geral ficando mais altos e estreitos, sugerindo aumento do tamanho das partículas. Contudo, a 800°C, estes

diminuem de intensidade sugerindo fusão dos catalisadores. Há bastante sobreposição de riscas e dificuldade na identificação.

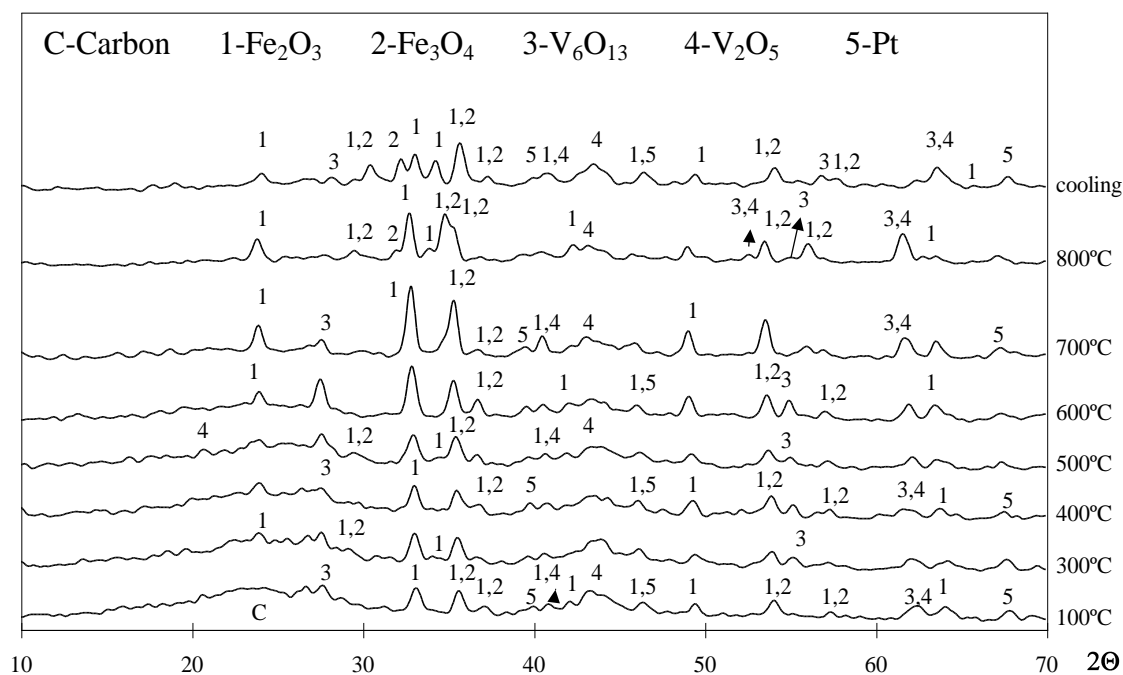


Figura 4.29. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%V, usando Argon+0.5%NO.

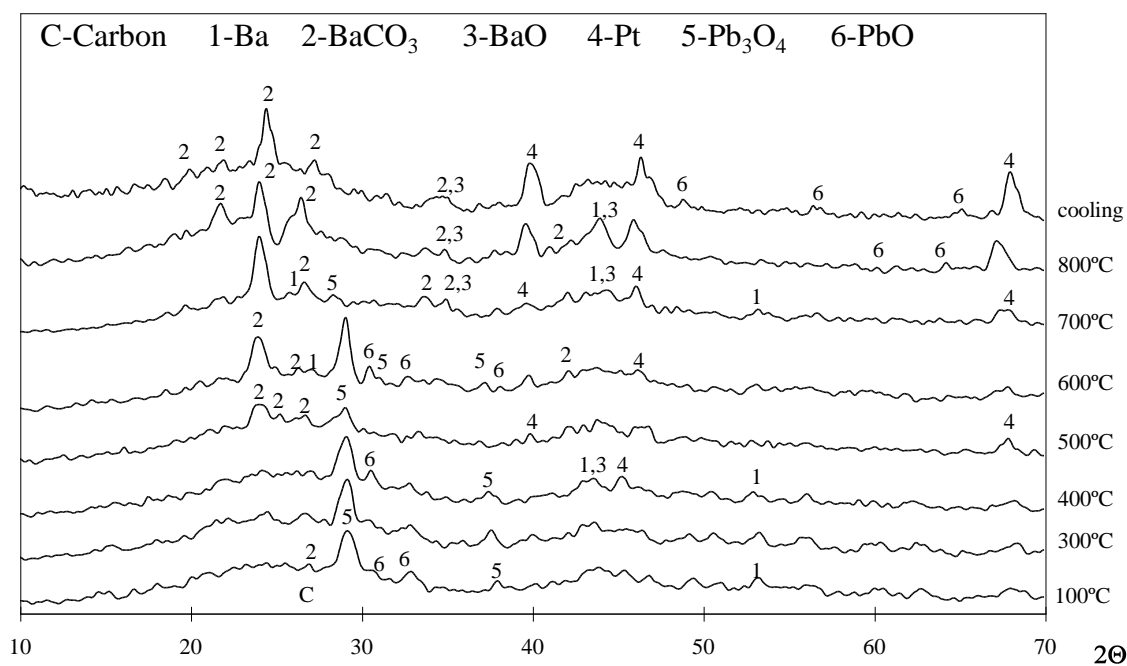


Figura 4.30. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Pb, usando Argon+0.5%NO.

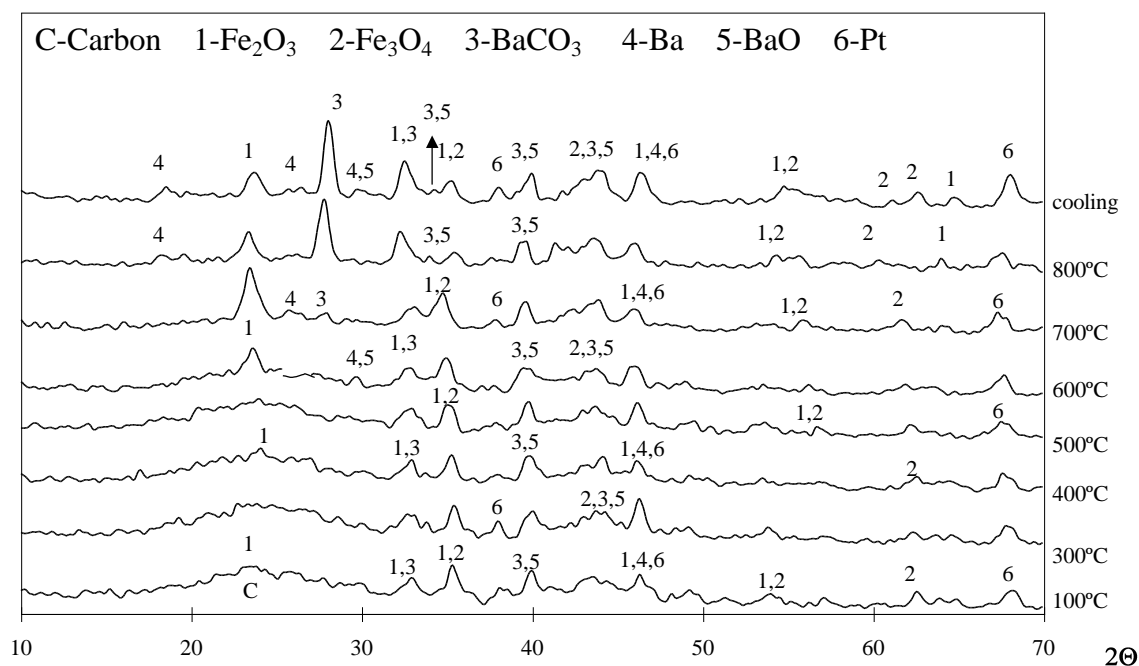


Figura 4.31. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%Ba, usando Argon+0.5%NO.

Para a mistura 4%Ba+4%Pb (Figura 4.30) verifica-se que os picos de PbO são muito pequenos e pouco resolvidos. De novo o pico mais visível é atribuído ao Pb_3O_4 ($2\theta \approx 28^\circ$) e este vai diminuindo de intensidade com a temperatura, desaparecendo totalmente a 800°C . Também as riscas correspondentes aos compostos de Ba são em geral largas, sugerindo a existência de partículas pequenas.

A Figura 4.31 mostra o difractograma da mistura 4%Fe+4%Ba, em que há bastante sobreposição de picos. Estes são largos, sendo difícil a identificação. Todas as fases parecem estar presentes de 100°C a 800°C . O facto dos picos serem largos sugere a existência de partículas pequenas.

Para a mistura 4%Ba+4%Mn (Figura 4.32) verifica-se que com o aumento da temperatura parece haver um ligeiro estreitamento dos picos, sugerindo um aumento do tamanho das partículas.

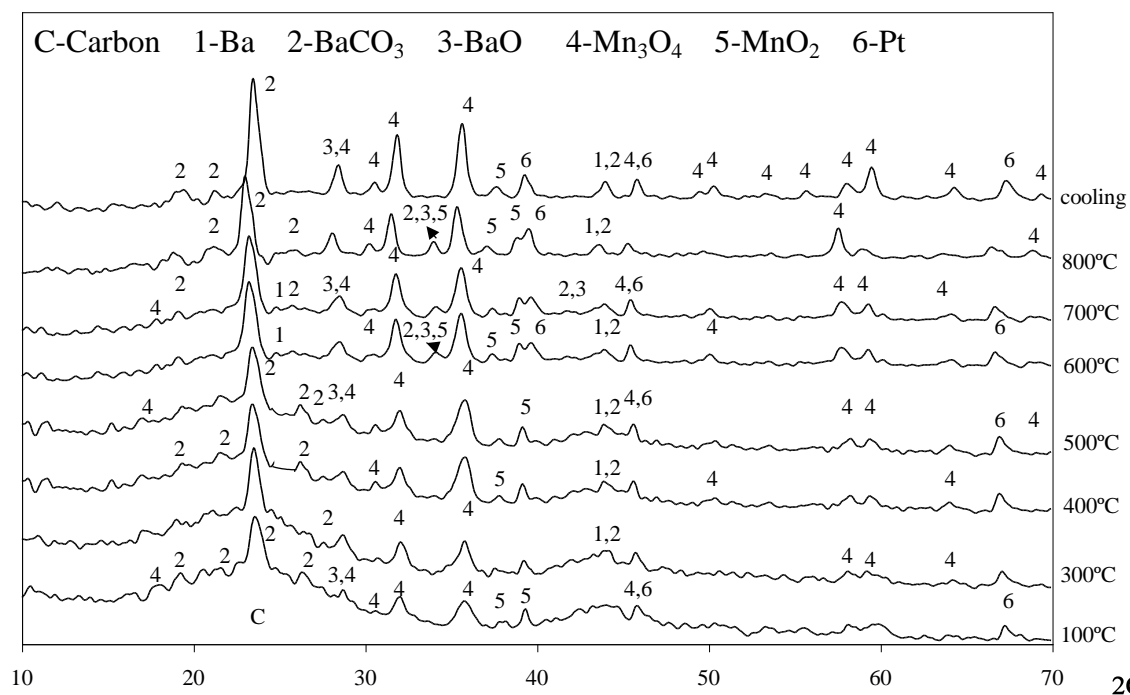


Figura 4.32. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Mn, usando Argon+0.5%NO.

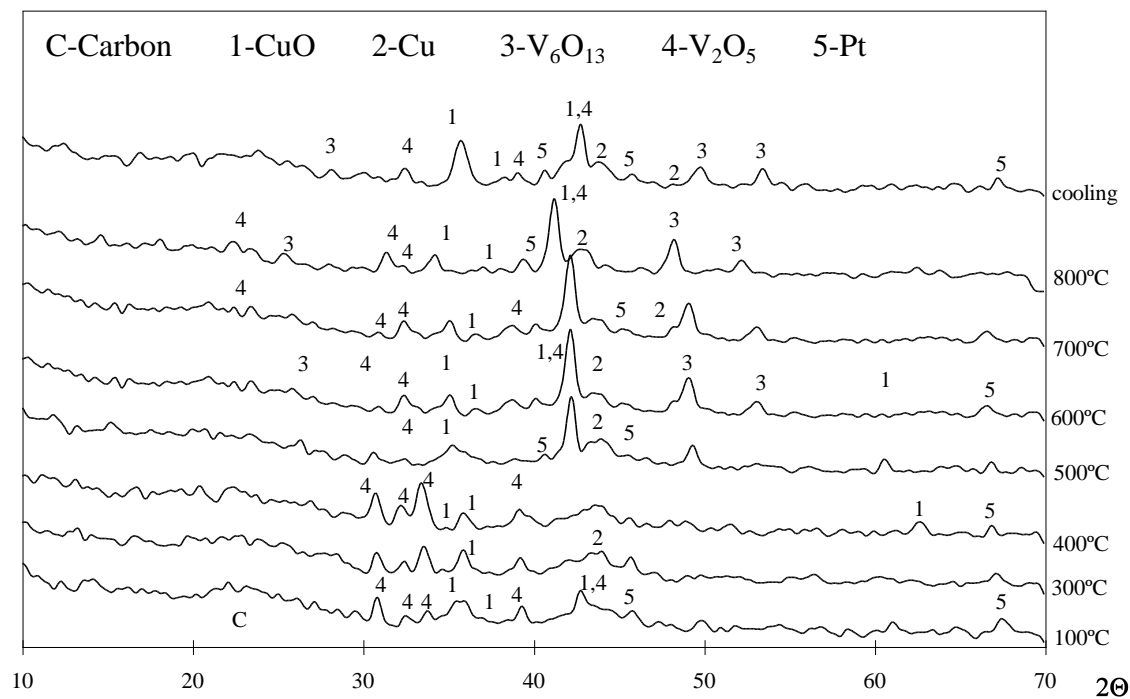


Figura 4.33. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Cu+4%V, usando Argon+0.5%NO.

A Figura 4.33 mostra o difractograma da mistura de 4%Cu+4%V. Os picos de CuO mantêm-se presentes em toda a gama de temperaturas estudada (100°C-800°C) e também após o arrefecimento da amostra. Os picos atribuídos ao Cu metálico são muito pequenos e pouco resolvidos. Um deles ($2\theta \approx 43^\circ$) é bastante largo, sugerindo cristalites de pequenas dimensões. Os picos de V_2O_5 tornam-se menos intensos a partir de 500°C, o que sugere fusão do catalisador.

As fases detectadas em condições reaccionais, são as mesmas que as presentes em atmosfera inerte (Capítulo 3) como se mostra na Tabela 4.1. Os difractogramas de raios X obtidos em NO a várias temperaturas, mostraram que os óxidos metálicos são reduzidos a estados de oxidação mais baixos. O efeito catalítico observado para a conversão de NO pode ser explicado por reacções redox, nas quais as partículas dos óxidos são reduzidas pela reacção com o carvão, formando-se óxidos de estado de oxidação mais baixos de acordo com o mecanismo atrás referido.

Tabela 4.1. – Fases detectadas por difracção de raios X *in situ* em Argon+0.5%NO para as amostras impregnadas com vários catalisadores.

SAL PRECURSOR	FASES DETECTADAS
Acetato de Bário	BaCO ₃ / BaO / Ba
Acetato de Cobalto	Co ₃ O ₄ / CoO / Co
Acetato de Cobre	CuO / Cu
Monovanadato de Amónio	V ₂ O ₅ / V ₆ O ₁₃
Acetato de Chumbo	Pb ₃ O ₄ / PbO
Acetato de Manganês	Mn ₃ O ₄ / MnO ₂
Acetato de Níquel	NiO / Ni
Acetato de Magnésio	MgCO ₃ / MgO
Acetato de Ferro	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄

Os resultados cinéticos obtidos sugerem que a redução de NO depende da facilidade com que o catalisador é reduzido pelo carvão e se espalha na superfície do mesmo, aumentando a dispersão das partículas deste. Vários autores referem que os metais de transição, como o Co,

Ni, Fe, Cu e Ti, são catalisadores activos para a reacção C-NO [124, 128, 129, 133, 134-136, 140, 158, 159, 246]. Os metais alcalinos e alcalino-terrosos como o K, Ca, Ba, Na, Li são também bons catalisadores [121, 124, 129-132, 135, 158, 159].

As fases activas têm um papel muitíssimo importante na conversão de NO. O sistema catalítico é mais ou menos activo, dependendo da capacidade do óxido ser reduzido pelo carvão, podendo ser oxidado e reduzido [129-136, 159]. O mesmo mecanismo foi proposto para explicar as reacções catalisadas pelo carvão noutras atmosferas gasosas [94-96, 101, 104, 107, 183].

A fusão dos catalisadores e o facto destes “molharem” a superfície do carvão são factores importantes que afectam a actividade catalítica, pois aumentam a interacção catalisador/carvão [2, 94, 95, 97, 101, 106, 109, 112, 158, 166, 171, 175, 183, 185]. Os efeitos sinérgicos das misturas binárias podem também resultar de outras interacções benéficas entre os componentes da mistura, entre os reagentes e entre os componentes individuais [109]. Baker *et al.* mostraram num dos seus estudos com H₂O, CO₂, H₂ e O₂, que o BaO possui a capacidade de se fundir e espalhar na reacção de oxidação da grafite, ocorrendo a gaseificação por recessão de arestas [97]. Para as amostras impregnadas com Ba que exibem efeito sinérgico, a interacção catalisador/carvão é promovida, pois o catalisador funde.

Da mesma forma, para o caso do V, com o aumento de temperatura os picos tornam-se menos intensos para ambos os óxidos, sugerindo que o catalisador se espalha como um filme amorfo na superfície do carvão, melhorando o contacto catalisador/carvão. Este comportamento foi também verificado por microscopia electrónica de atmosfera controlada (ESEM) em ar [109].

Para as misturas binárias observaram-se as mesmas fases presentes nos sistemas monometálicos, embora o tamanho das partículas e distribuição das fases varie com a temperatura. Illán-Gómez *et al.* testaram recentemente catalisadores multimetálicos na conversão de NO, concluindo que a temperatura de redução numa mistura é inferior à dos sistemas monometálicos [156, 195].

4.5. ENSAIOS DE REACÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Nas Figuras seguintes apresentam-se os resultados obtidos para a conversão de NO a temperatura programada, para os sistemas sem catalisador e monometálicos, juntamente com a evolução dos produtos de reacção (fracções molares, %), obtidos para cada sistema.

A Figura 4.34 mostra o TPR da conversão de NO em função da temperatura para a amostra de carvão sem catalisador, verificando-se um aumento gradual da conversão a partir de 300°C, até cerca de 850°C, obtendo-se uma conversão máxima de 90%.

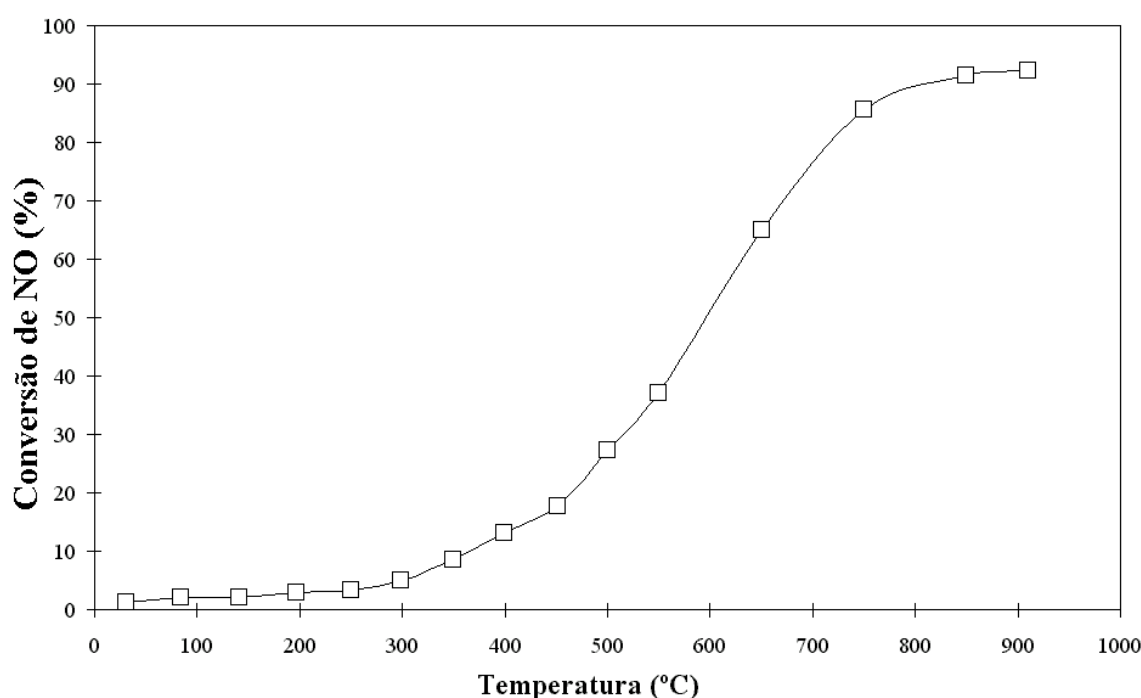


Figura 4.34. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão sem catalisador.

A Figura 4.35 mostra a evolução dos produtos de reacção para esta amostra, verificando-se a presença de N_2 , N_2O , CO_2 e CO juntamente com algum NO remanescente. Não se observaram N_2 nem N_2O a baixas temperaturas (20°C-350°C), em contraste com o mecanismo proposto por Illán-Gómez *et al.* [129-136]. Para haver formação de N_2 , é necessária a adsorção e dissociação de NO, ou seja, devem existir centros activos para reter os átomos de oxigénio. A redução de NO aumenta se os átomos de oxigénio forem removidos do carvão. Em caso contrário, a redução é inibida pelos átomos de oxigénio produzidos, pois a superfície do carvão fica saturada. Assim, a baixas temperaturas, para o sistema não catalítico, ou o NO não se dissocia ou o oxigénio não é removido. A 400°C verifica-se um aumento na produção de

N_2 , N_2O e CO_2 . A produção de N_2O decresce a $500^\circ C$, anulando-se a $750^\circ C$. A $550^\circ C$ também se começa a formar algum CO .

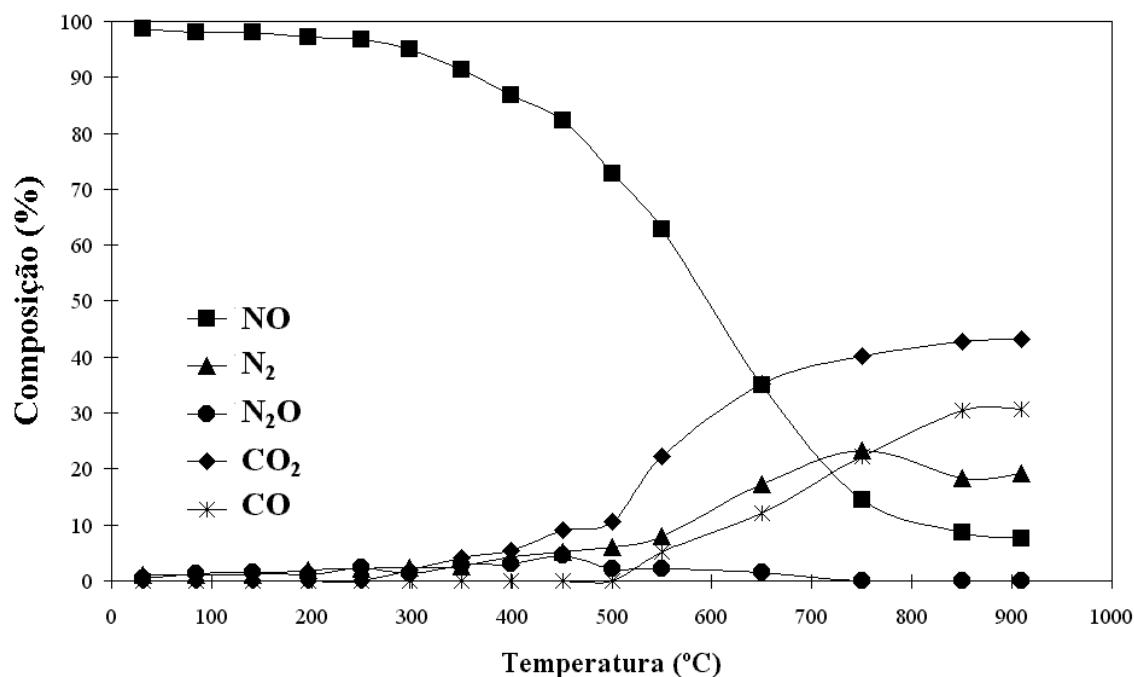


Figura 4.35. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra sem catalisador.

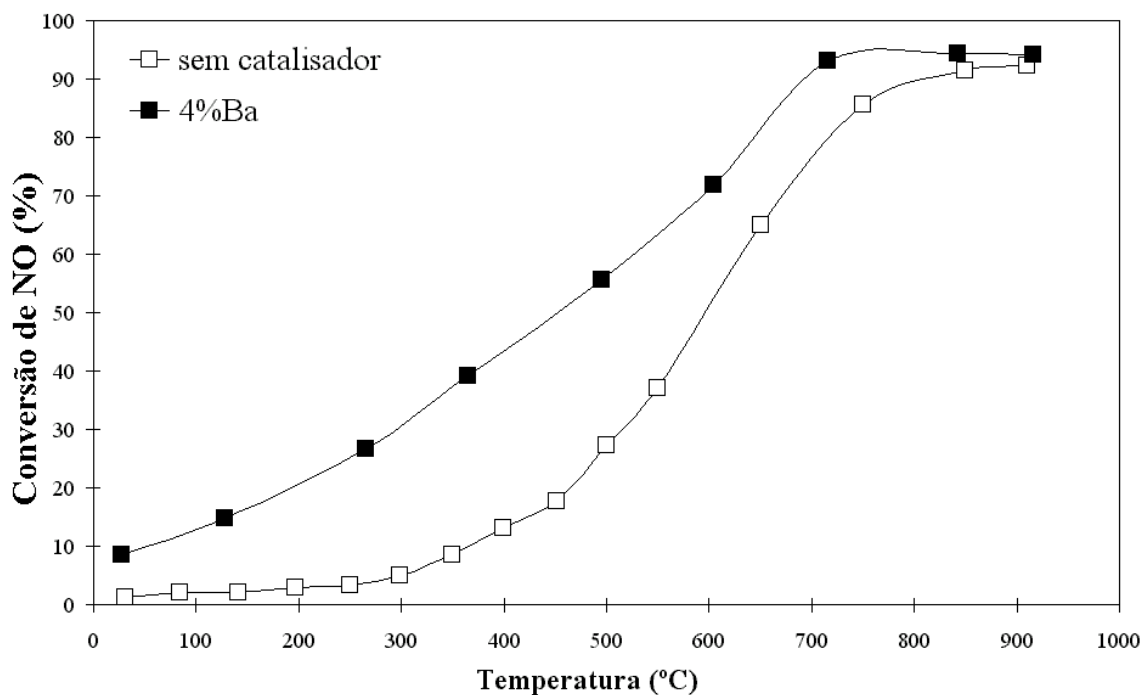


Figura 4.36. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Ba.

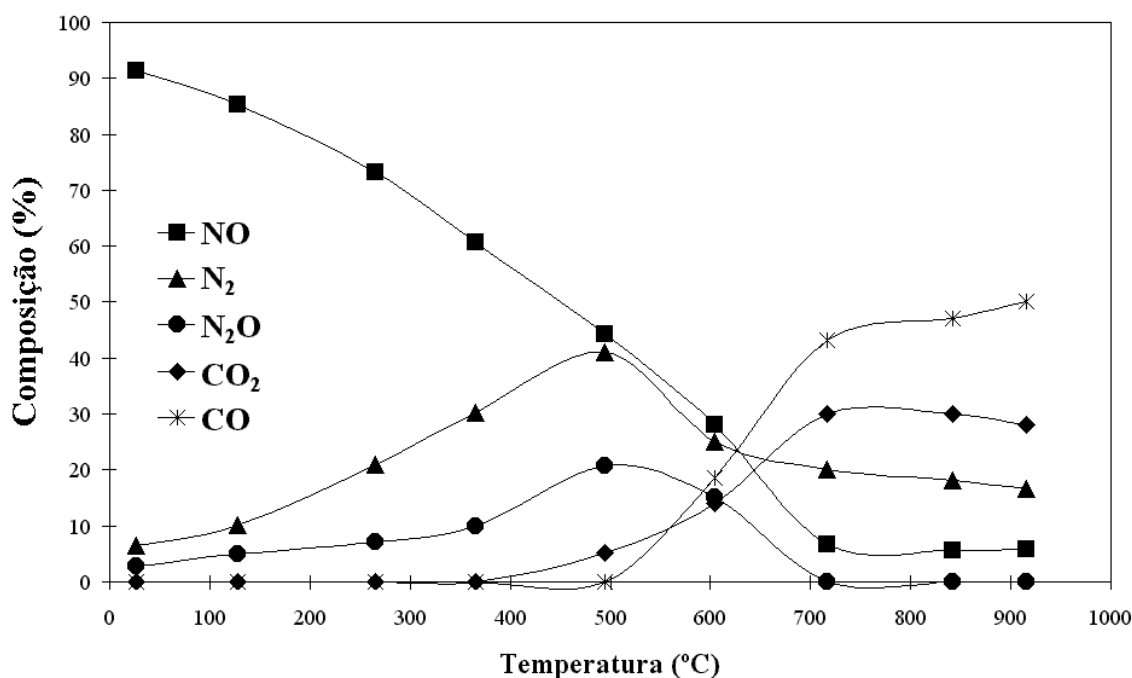


Figura 4.37. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Ba.

A Figura 4.36 mostra que o sistema com 4%Ba converte maior quantidade de NO em toda a gama de temperaturas. Da mesma forma a conversão máxima é superior à conseguida com o carvão sem catalisador e é atingida a temperatura mais baixa (700°C). Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.37), verificou-se que a baixas temperaturas (20°C-350°C), apenas se detectaram N₂ e N₂O. Acima de 400°C observou-se algum CO₂ cuja evolução estabilizou a cerca de 700°C. Acima de 600°C, o N₂ tornou-se constante e começou a detectar-se algum CO, que se tornou dominante a 700°C, temperatura em que cessou o aparecimento de N₂O. Estes resultados estão de acordo com o mecanismo proposto por Illán-Gómez *et al.* [129-136].

A Figura 4.38 mostra que o sistema com 4%Co converte maior quantidade de NO em toda a gama de temperaturas. A conversão máxima atinge-se a 700°C. Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.39), verificou-se que entre 20°C e 300°C, apenas se detectaram N₂ e N₂O. A produção de CO₂ iniciou-se a uma temperatura inferior à mencionada por Illán-Gómez *et al.* [129-136], sugerindo que os complexos oxigenados são menos estáveis e mais abundantes. A evolução deste gás teve um máximo a cerca de 700°C, decrescendo a mais altas temperaturas. Verifica-se ainda que a evolução de CO₂ é ligeiramente atrasada em relação à de N₂. Tal atraso, pode dever-se ao facto do catalisador reter o oxigénio produzido por quimissorção dissociativa do NO. A formação de CO₂ permite ao catalisador continuar a transferir oxigénio

do NO para o carvão, gerando novos centros activos na superfície deste [134]. Acima de 500°C, o N_2 tornou-se constante e começou a detectar-se algum CO, que se tornou dominante a cerca de 750°C. O N_2O desapareceu a 600°C.

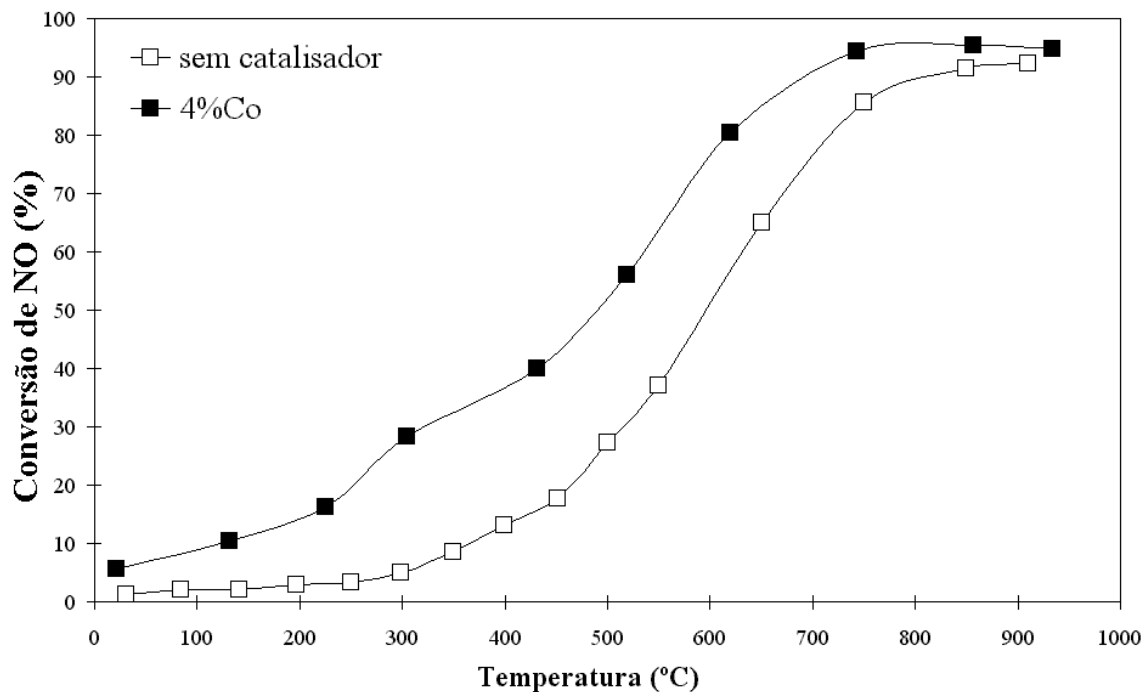


Figura 4.38. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Co.

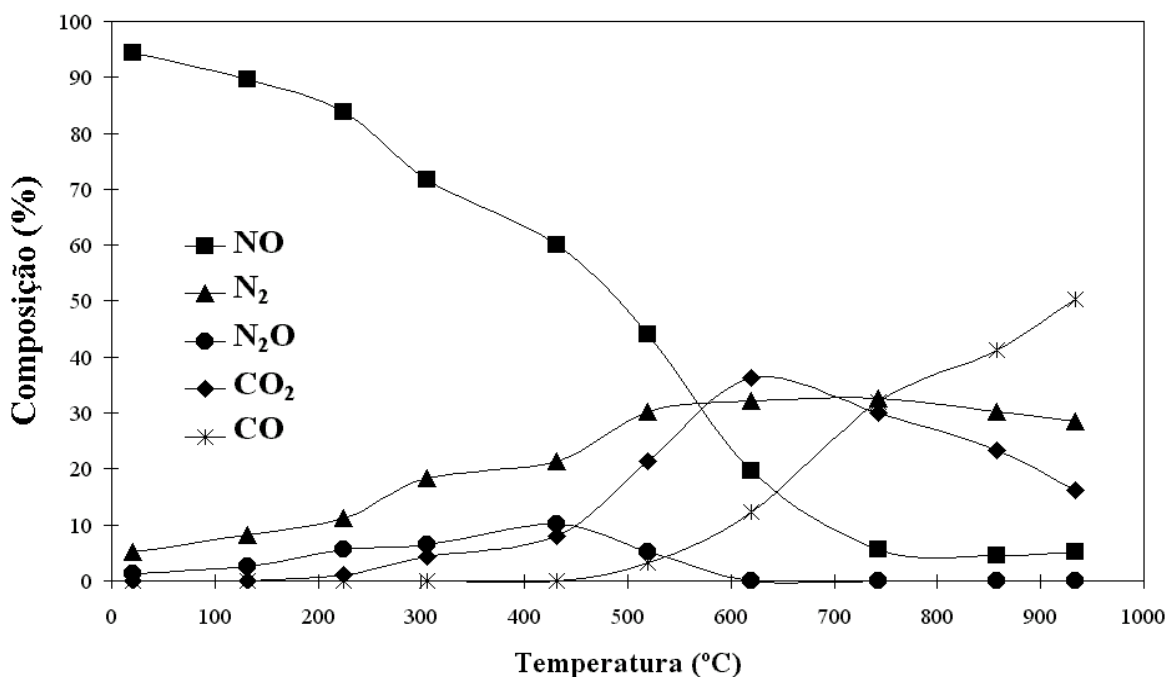


Figura 4.39. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Co.

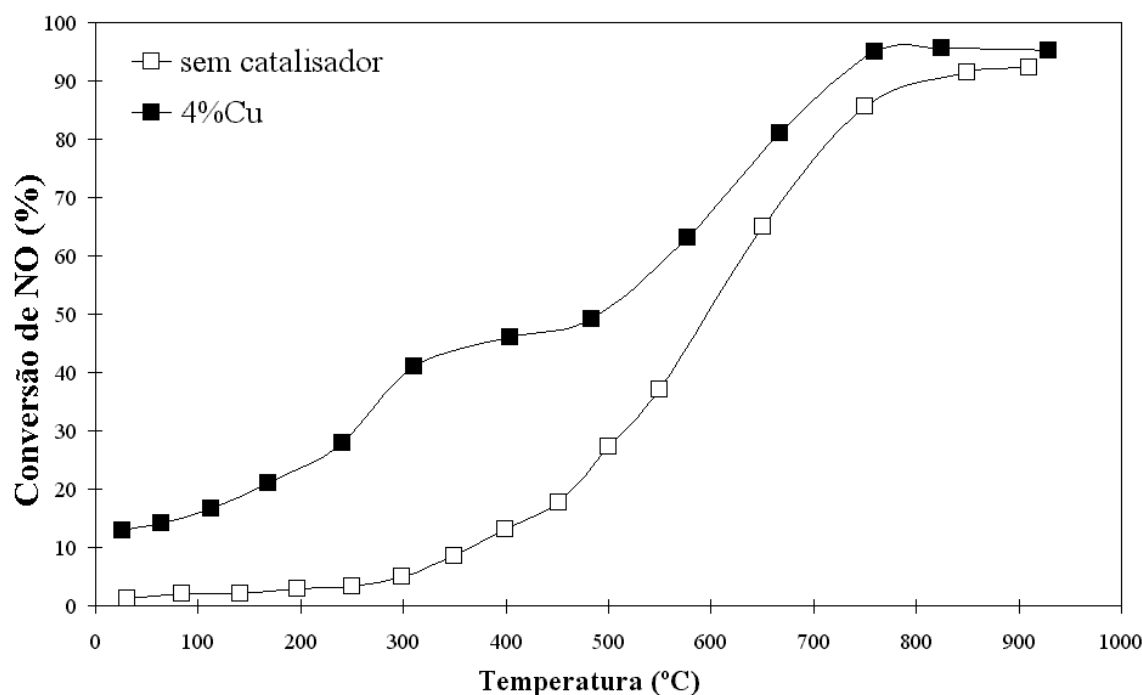


Figura 4.40. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Cu.

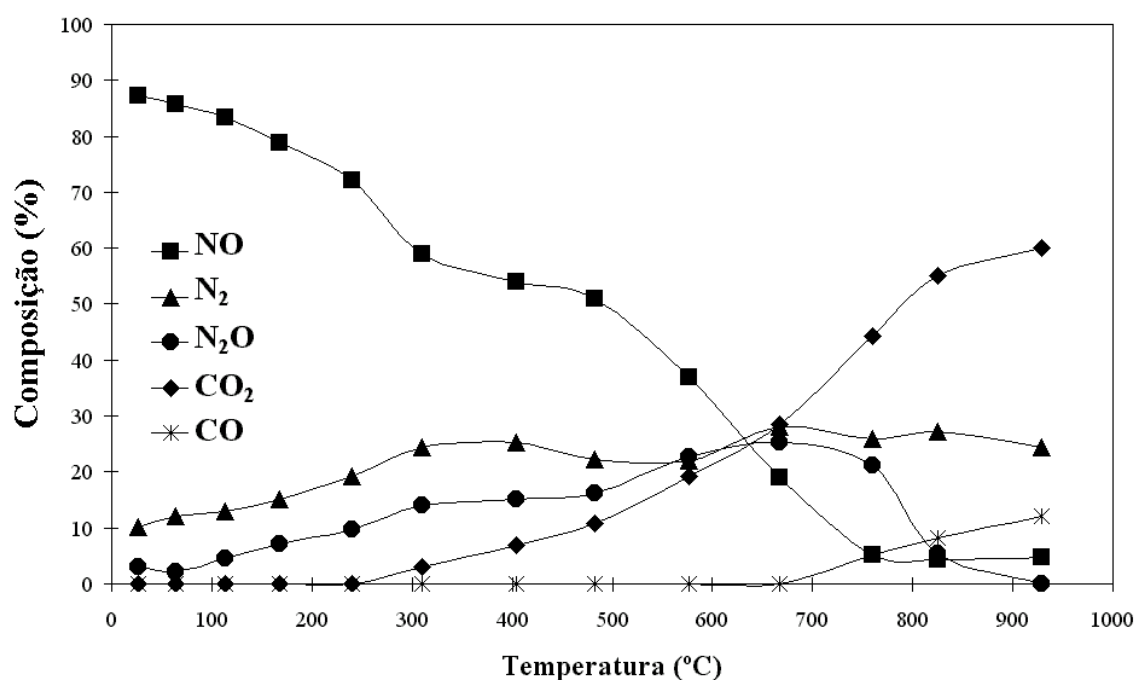


Figura 4.41. - Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Cu.

A Figura 4.40 mostra que a conversão máxima ocorre a 700°C. Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.41), verificou-se que a baixas temperaturas (20-300°C), se detectaram N₂ e N₂O. Acima de 300°C observou-se algum CO₂ cuja produção continuou a aumentar até cerca

de 900°C, sugerindo que há um aumento da transferência de oxigénio para a superfície do carvão. Acima de 300°C, o N_2 tornou-se mais ou menos constante. A 700°C começou a detectar-se algum CO, que teve uma fraca evolução. A produção de N_2O apenas decresceu acima de 800°C.

A Figura 4.42 mostra a conversão de NO sem catalisador e com 4%Fe. Verifica-se que o sistema catalisado por Fe converte maior quantidade de NO entre 250°C e 600°C, mas que fora dessa gama de temperaturas o seu comportamento é semelhante à amostra sem catalisador. Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.43), verificou-se que entre 20°C e 300°C, apenas se detectaram N_2 e N_2O . A evolução de CO_2 começou a uma temperatura mais baixa que o usual (250°C), sugerindo que os complexos oxigenados são menos estáveis e mais abundantes. A produção deste continuou a aumentar, sugerindo um aumento da transferência de oxigénio para a superfície do carvão. Verifica-se ainda que a evolução de CO_2 é ligeiramente atrasada em relação à de N_2 . Tal atraso pode ser devido ao facto do catalisador reter o oxigénio produzido pela quimissorção dissociativa do NO. Observou-se um máximo na produção de N_2 a 700°C. A essa temperatura começou a detectar-se algum CO, que se tornou dominante acima de 900°C. A 600°C cessou de se detectar N_2O .

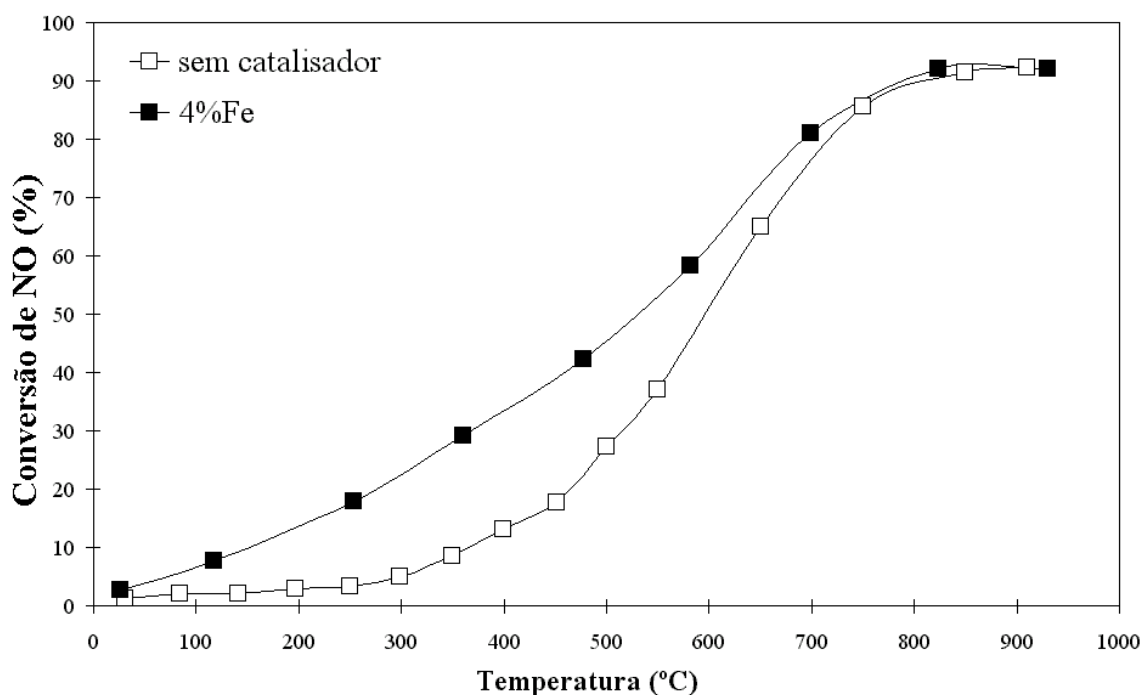


Figura 4.42. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Fe.

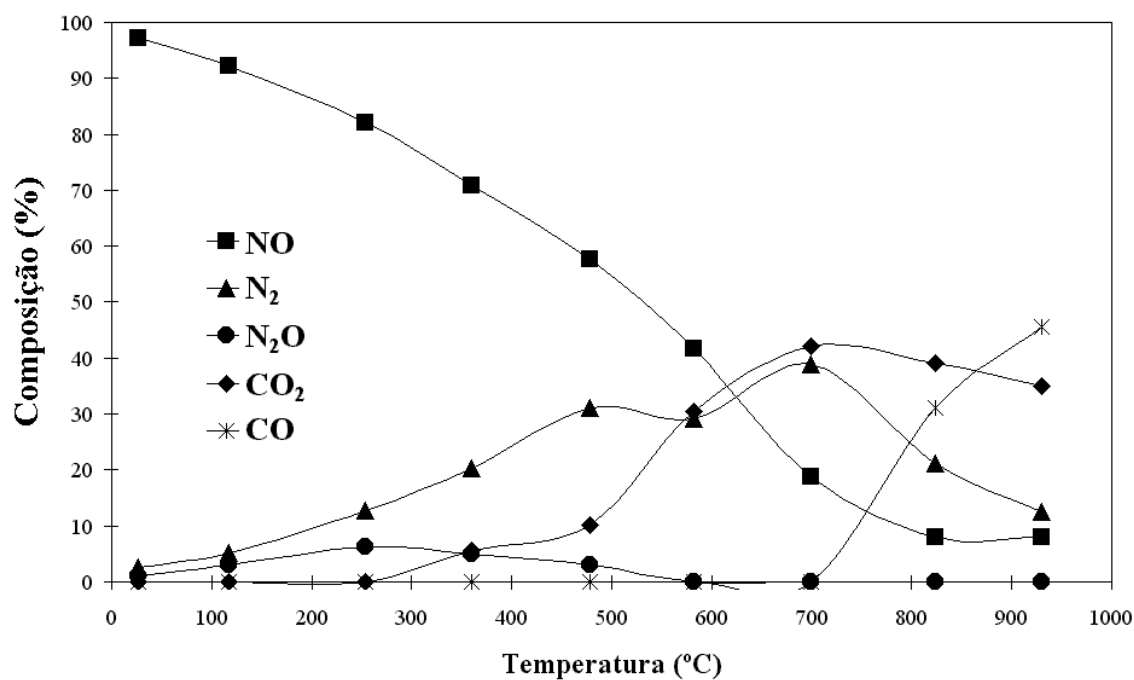


Figura 4.43. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Fe.

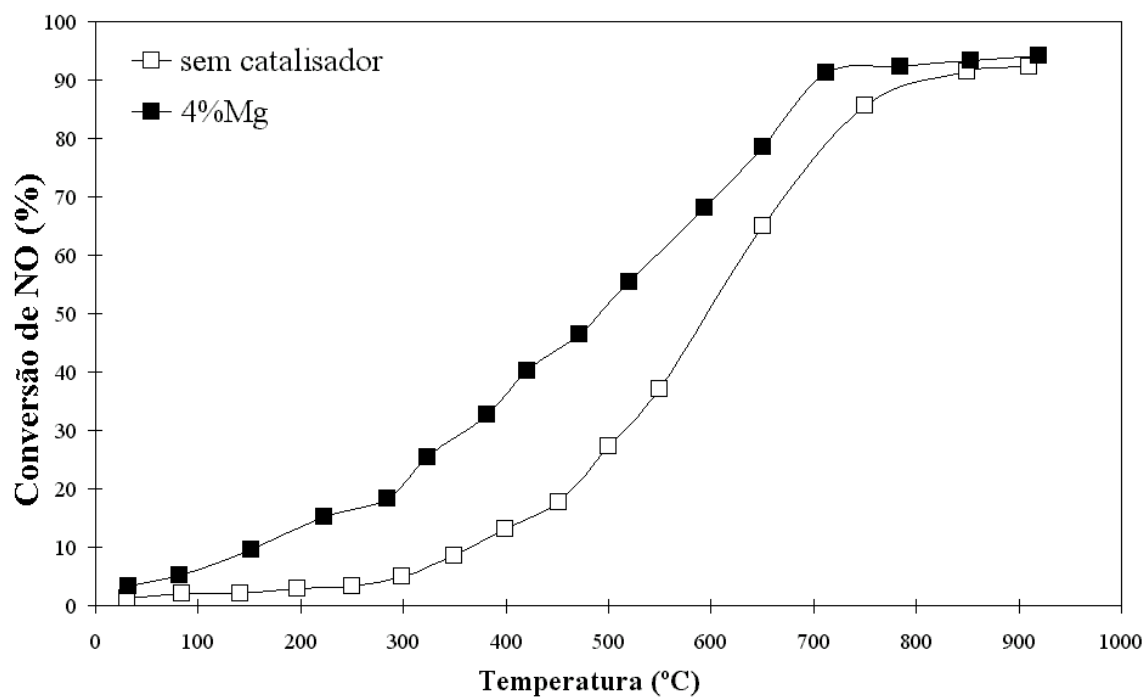


Figura 4.44. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Mg.

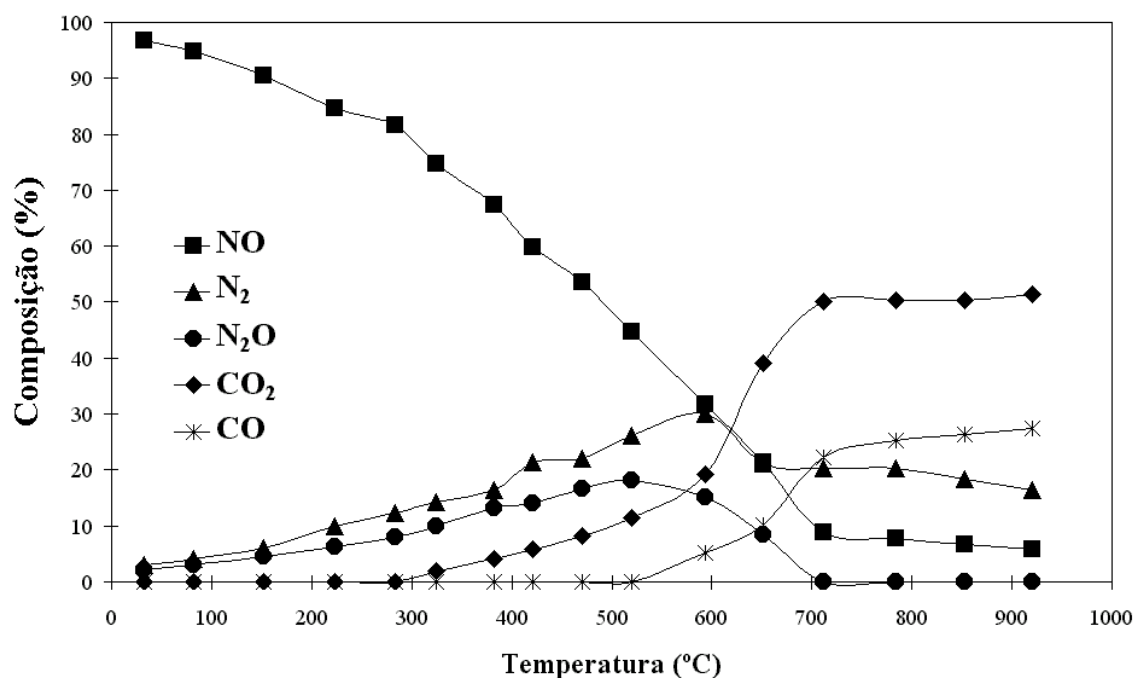


Figura 4.45. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Mg.

A Figura 4.44 mostra que a conversão máxima é superior à conseguida com o carvão sem catalisador. Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.45), verificou-se que a baixas temperaturas (20-300°C), apenas se detectaram N₂ e N₂O. Acima de 300°C observou-se algum CO₂ cuja produção continuou a aumentar, sugerindo que há um aumento da transferência de oxigénio para a superfície do carvão. Verifica-se ainda que a evolução deste gás é atrasada em relação à de N₂. O N₂ teve um máximo a 600°C. Acima de 550°C começou a detectar-se algum CO, cuja produção estabilizou a cerca de 700°C. A esta temperatura cessou a formação de N₂O.

A Figura 4.46 mostra que a conversão máxima é ligeiramente superior à conseguida com o carvão sem catalisador. Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.47), verificou-se que entre 20°C e 350°C, apenas se detectaram N₂ e N₂O. Acima de 350°C observou-se algum CO₂ cuja produção continuou a aumentar, sugerindo que há um aumento da transferência de oxigénio para a superfície do carvão. O N₂ teve um máximo a 750°C. Verifica-se ainda que a evolução de CO₂ é atrasada em relação à de N₂. Acima de 750°C começou a detectar-se algum CO, cuja produção continuou a aumentar. A produção de N₂O apenas cessou a cerca de 900°C.

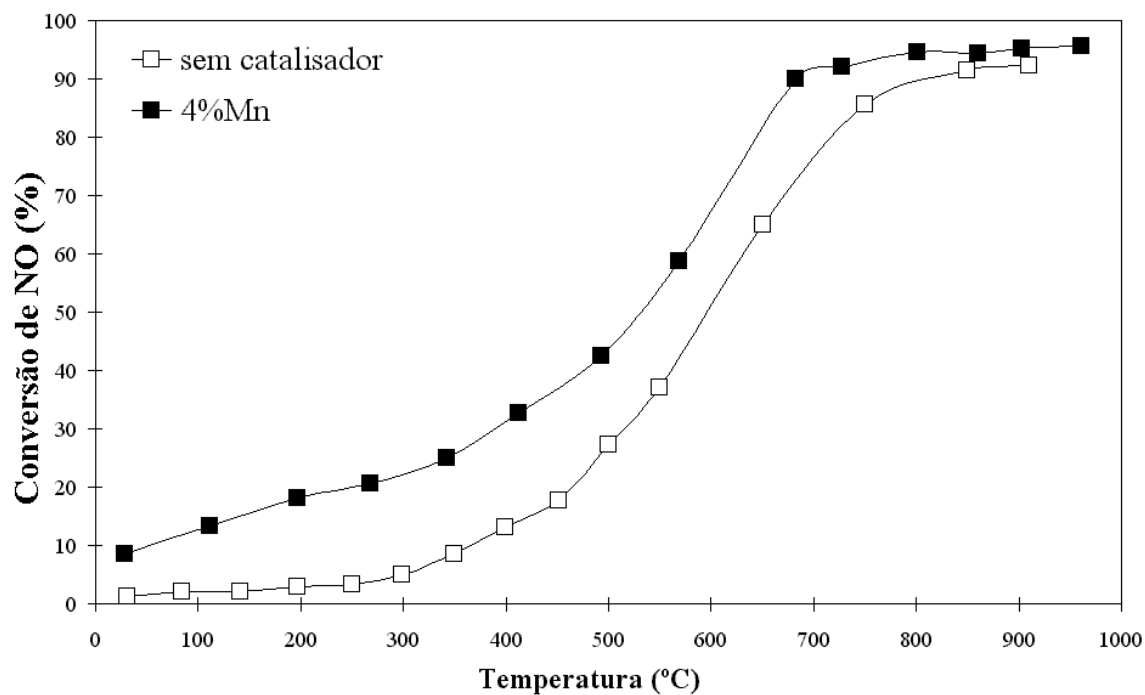


Figura 4.46. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Mn.

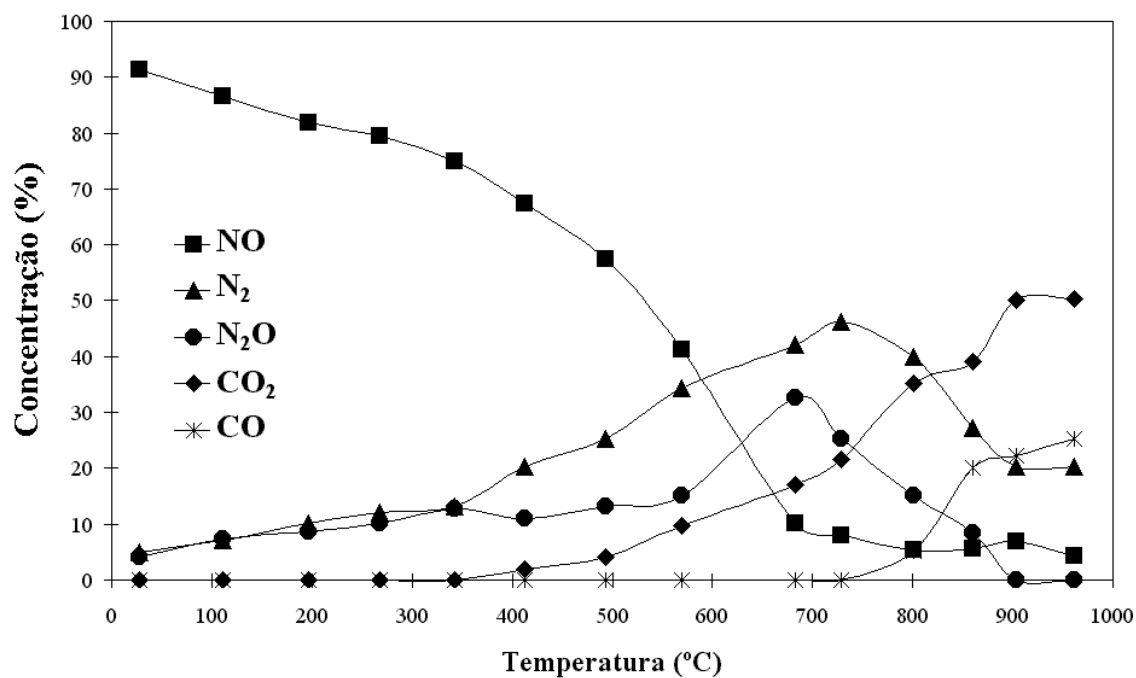


Figura 4.47. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Mn.

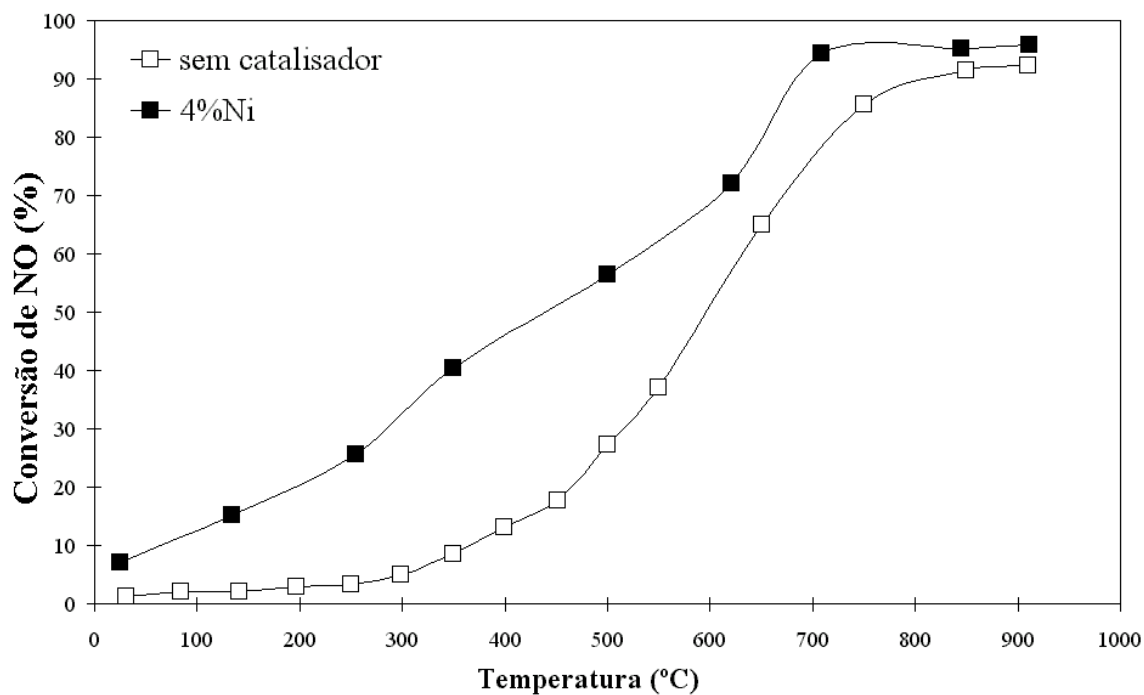


Figura 4.48. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Ni.

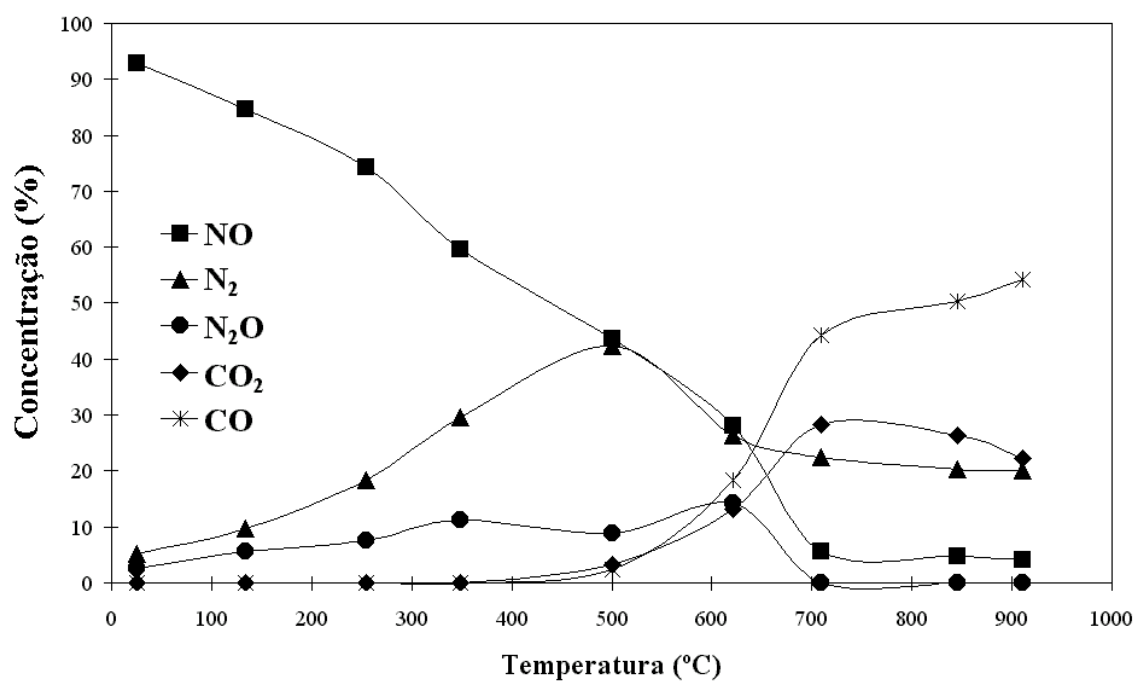


Figura 4.49. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Ni.

A Figura 4.48 mostra que a conversão máxima para o sistema com 4%Ni é superior à conseguida com o carvão sem catalisador. Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.49), verificou-se que a baixas temperaturas (20-400°C), se detectaram apenas N_2 e N_2O . Acima de 400°C observou-se algum CO_2 cuja produção continuou a aumentar até 700°C. Verifica-se ainda que a evolução de CO_2 é atrasada em relação à de N_2 . Este teve um máximo a 500°C, decrescendo a sua produção até aos 600°C, temperatura em que estabilizou. Acima de 500°C começou a detectar-se algum CO, cuja produção continuou a aumentar tornando-se dominante acima de 700°C, temperatura em que a produção de N_2O terminou.

As propriedades catalíticas do Ni na redução de NO já tinham sido evidenciadas por Illán-Gómez *et al.* [134], tendo sido referido que este catalisador transferia a etapa de quimissorção dissociativa de NO para temperaturas mais elevadas, fazendo-a coincidir com o início da redução deste gás, ou seja, com a libertação de CO_2 . A transferência de oxigénio deste catalisador para o carvão, segundo os mesmos autores, era mais favorecida que o caso de Co ou Fe [134].

A Figura 4.50 mostra que a conversão máxima é ligeiramente superior à conseguida com o carvão sem catalisador, para a amostra com 4%Pb.

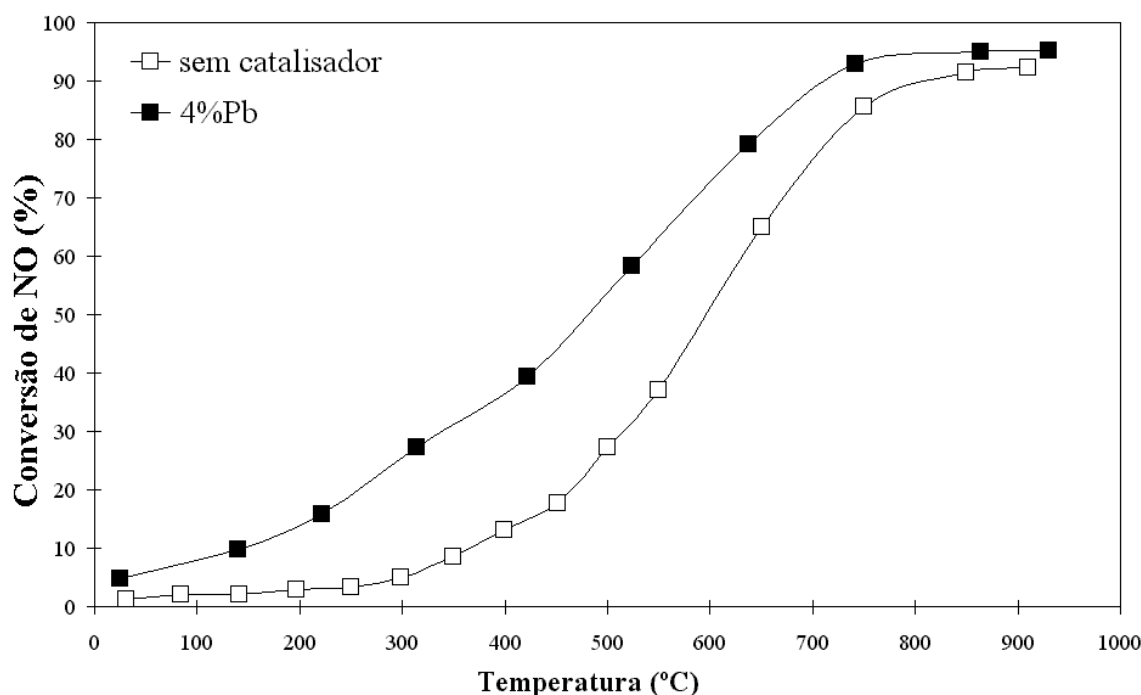


Figura 4.50. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Pb.

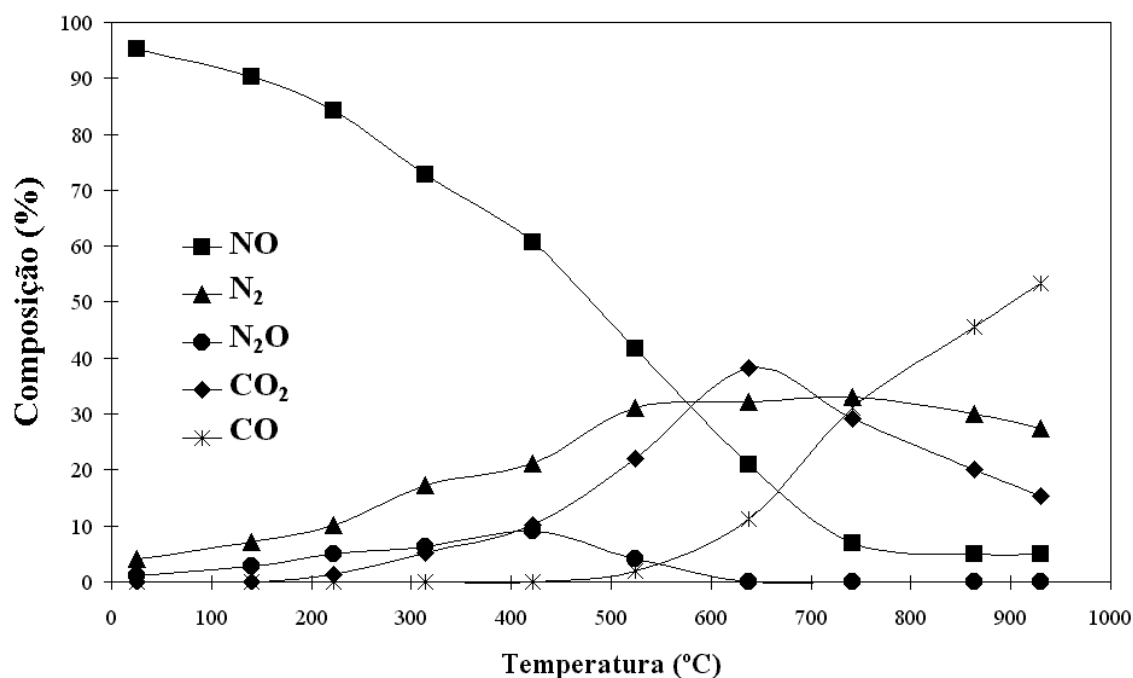


Figura 4.51. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Pb.

Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.51), verificou-se que a baixas temperaturas (20-400°C), apenas se detectaram N₂ e N₂O. A evolução de CO₂ começa a temperaturas mais baixas (200°C), sugerindo que os complexos oxigenados são menos estáveis e mais abundantes. A sua produção continuou a aumentar até 650°C, decrescendo depois disso. Verifica-se ainda que a evolução de CO₂ é atrasada em relação à de N₂. A produção deste estabilizou a 500°C, temperatura a que começou a detectar-se algum CO, cuja produção continuou a aumentar tornando-se dominante acima de 750°C. A partir de 650°C deixou de se detectar N₂O.

A Figura 4.52 mostra que a conversão máxima é atingida à mais baixa temperatura de todos os sistemas estudados (600°C) para a amostra com 4% V. Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.77), tal como no caso da reacção não catalítica (Figura 4.53), não se observaram N₂ nem N₂O a baixas temperaturas (20°C-300°C), em contraste com o mecanismo proposto por Illán-Gómez *et al.* [129-136]. Conforme atrás referido, para haver formação de N₂ é necessária a adsorção e dissociação de NO, ou seja, devem existir centros activos para reter os átomos de oxigénio. Assim, a baixas temperaturas, para este catalisador, ou o NO não se dissocia ou o oxigénio não é removido. A evolução de CO₂ começou a 300°C, verificando-se um grande aumento na sua evolução, sugerindo que a temperaturas acima de 400°C há um aumento da transferência de oxigénio para a superfície do carvão. A produção de N₂

estabilizou a 550°C. Acima de 500°C começou a detectar-se algum CO, cuja produção não foi muito grande, estabilizando a cerca de 700°C, quando deixou de se detectar N₂O.

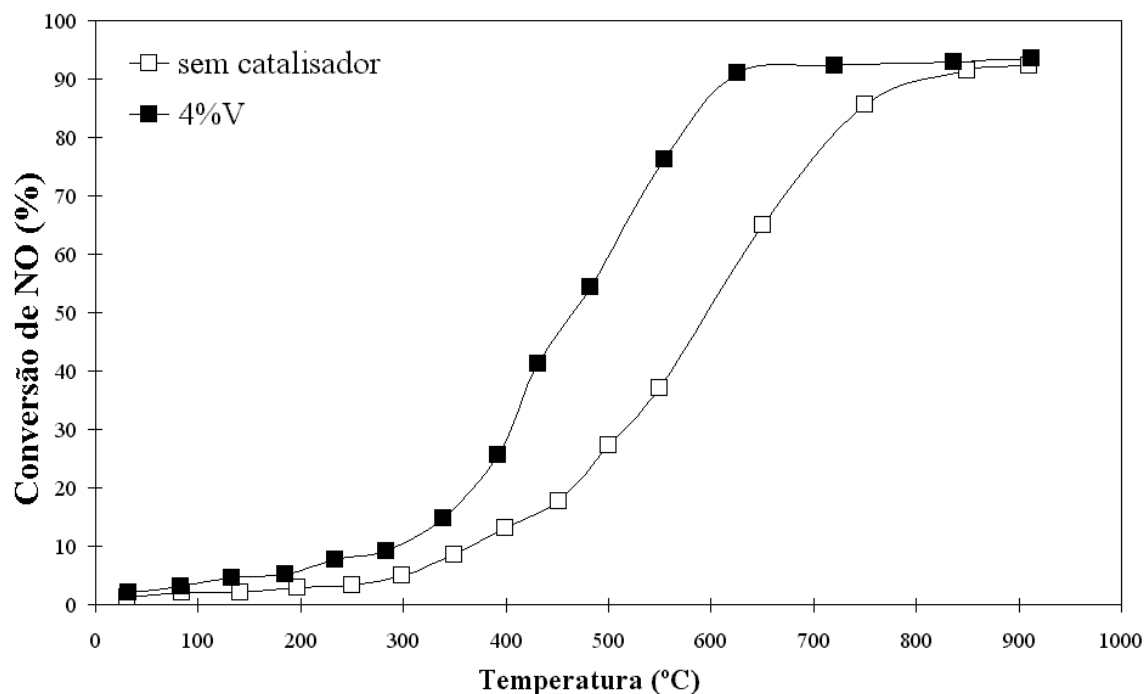


Figura 4.52. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% V.

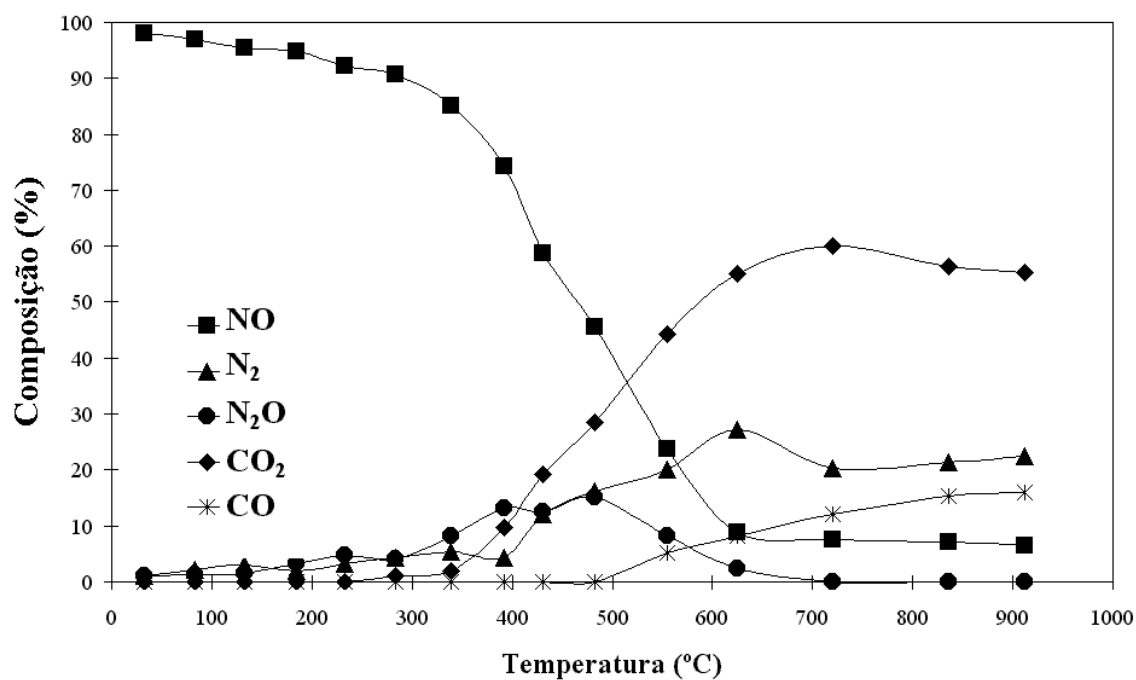


Figura 4.53. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% V.

Nas Figuras seguintes apresentam-se os resultados obtidos para a conversão de NO para as misturas binárias e respectivos componentes individuais, juntamente com a evolução dos produtos de reacção (fracções molares, %) obtidos para cada mistura. Verifica-se que a conversão de NO é maior a baixas temperaturas para as misturas, estando de acordo com os resultados obtidos isotermicamente.

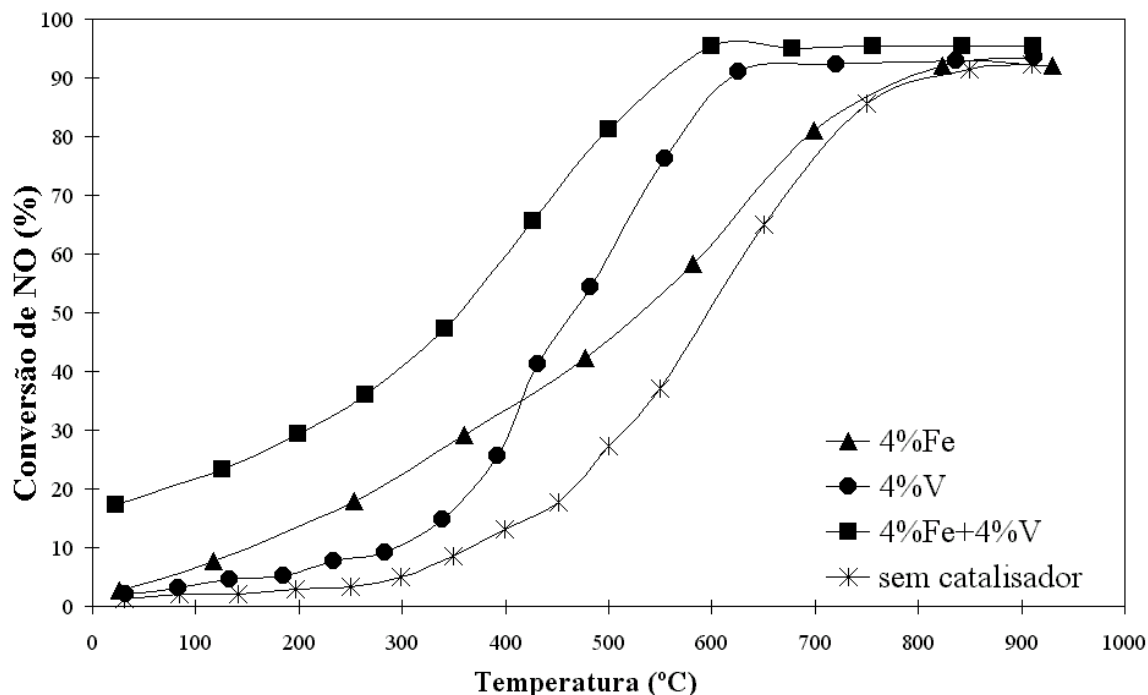


Figura 4.54. – Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Fe+4%V e sistemas não catalítico e catalíticos componentes.

A Figura 4.54 mostra que a mistura tem maior actividade catalítica, convertendo maior quantidade de NO em toda a gama de temperaturas e que a conversão máxima é atingida a mais baixa temperatura (560°C), em relação aos sistemas monometálicos. Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.55), verificou-se que entre 20°C e 200°C, detectaram-se N_2 e N_2O . A evolução de CO_2 começou a 200°C, sugerindo que os complexos oxigenados são menos estáveis e mais abundantes. A evolução de CO_2 foi atrasada em relação à de N_2 . Houve também um grande aumento na evolução de CO_2 , a partir de 400°C, sugerindo que o efeito sinérgico observado para a conversão de NO está relacionado com um aumento da transferência de oxigénio para a superfície do carvão. O N_2 teve um máximo a cerca de 350°C, decrescendo um pouco a sua produção e estabilizando a cerca de 400°C. Acima de 500°C deixou de se detectar N_2O e começou a detectar-se algum CO, cuja produção não foi muito grande.

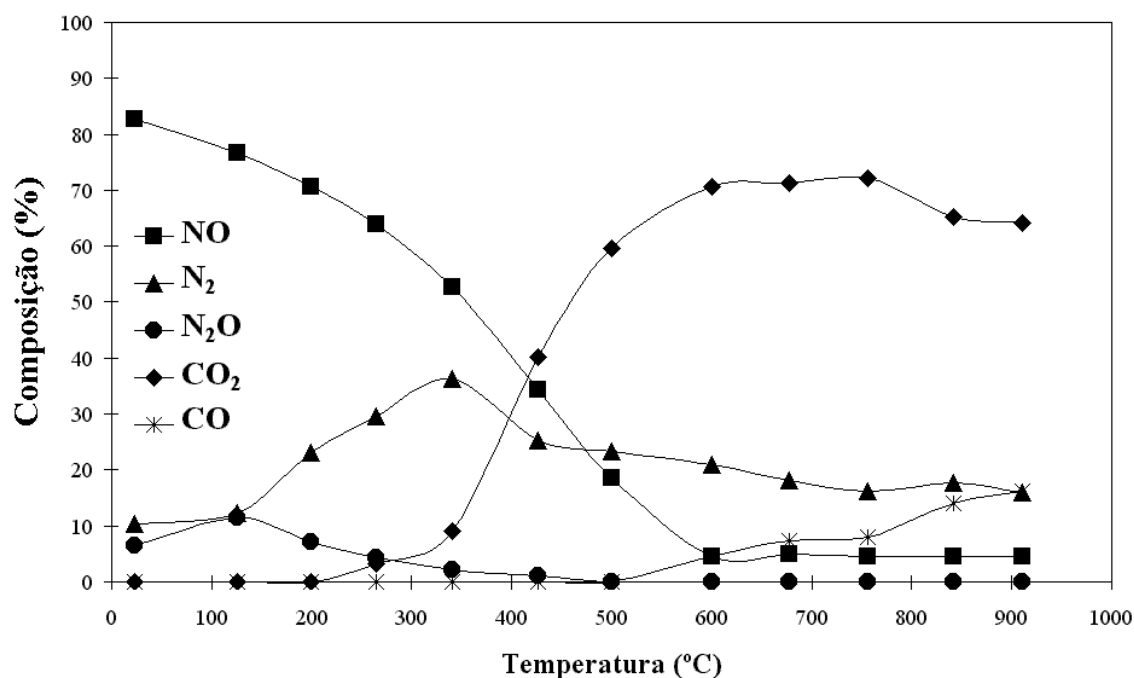


Figura 4.55. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Fe+4%V.

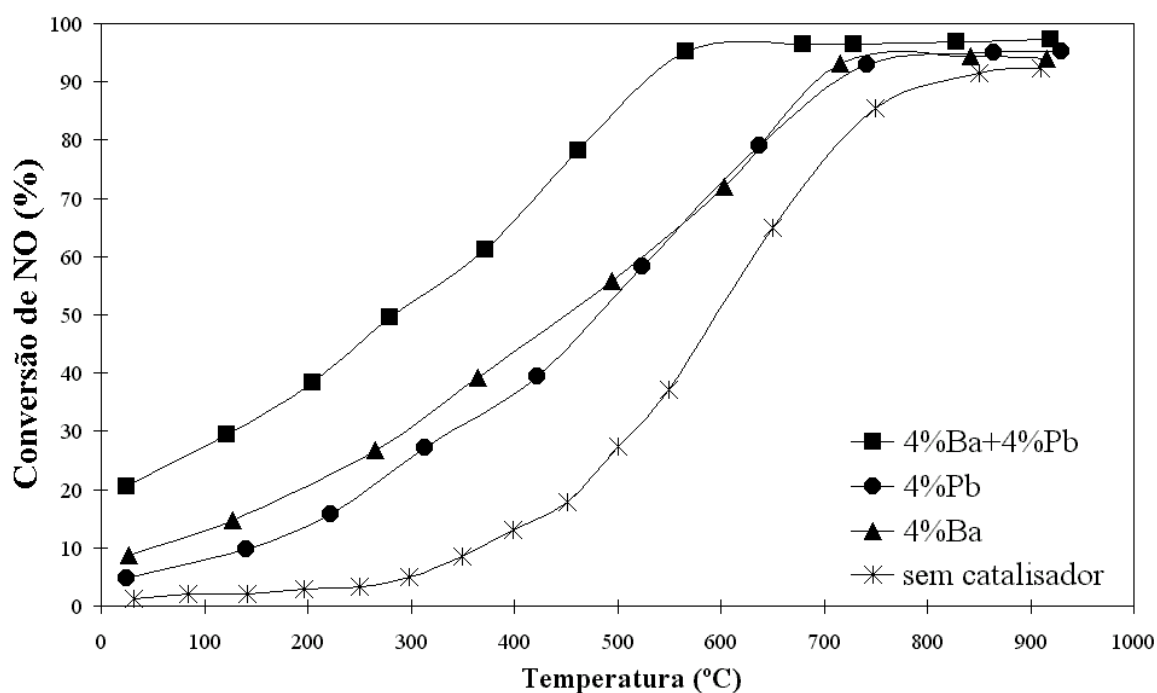


Figura 4.56. – Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Pb e sistemas não catalítico e catalíticos componentes.

A Figura 4.56 mostra a conversão de NO com a mistura binária de 4%Ba+4%Pb, com os catalisadores monometálicos e sem catalisador. Verifica-se que a mistura tem maior actividade catalítica, convertendo maior quantidade de NO em toda a gama de temperaturas.

Da mesma forma, a conversão máxima é atingida a mais baixa temperatura (550°C). Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.57), verificou-se que a baixas temperaturas (20-150°C), apenas se detectaram N_2 e N_2O . A evolução de CO_2 começou a 150°C, muito mais cedo que o até agora observado, sugerindo que os complexos oxigenados são menos estáveis e muito mais abundantes. Verificou-se também que a evolução de CO_2 foi atrasada em relação à de N_2 . Tal atraso pode dever-se ao facto do catalisador reter o oxigénio produzido pela quimissorção dissociativa do NO. Registou-se também um grande aumento na evolução de CO_2 , a partir de 350°C, sugerindo que o efeito sinérgico observado para a conversão de NO está relacionado com um aumento da transferência de oxigénio para a superfície do carvão. O N_2 teve um máximo a cerca de 250°C. Acima de 600°C deixou de se detectar N_2O e começou a verificar-se algum CO, cuja produção não foi muito grande.

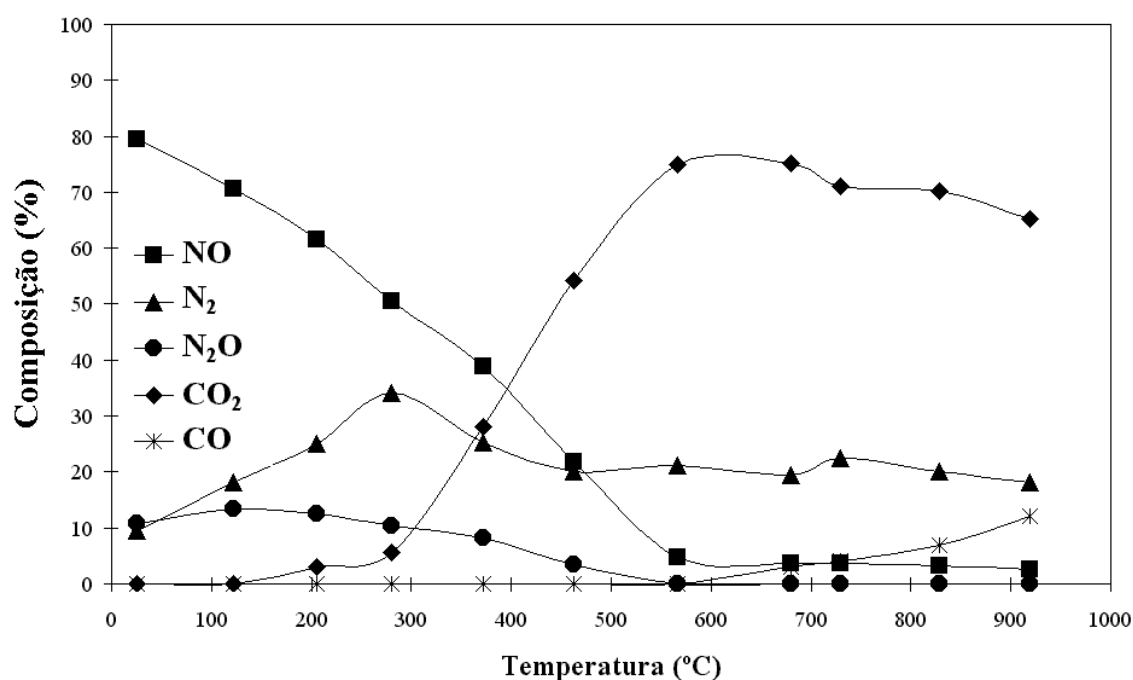


Figura 4.57. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Ba+4% Pb.

A Figura 4.58 mostra que a mistura tem maior actividade catalítica que os sistemas monometálicos, convertendo maior quantidade de NO em toda a gama de temperaturas e que a conversão máxima é atingida a mais baixa temperatura (540°C). Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.59), verificou-se que a baixas temperaturas (20-200°C), apenas se detectaram N_2 e N_2O . A evolução de CO_2 começou a 200°C, sugerindo que os complexos oxigenados são menos estáveis e mais abundantes. Verificou-se também que a evolução de CO_2 foi atrasada em relação à de N_2 . Registou-se igualmente um grande aumento na evolução

de CO_2 , a partir de 450°C , sugerindo que o efeito sinérgico observado para a conversão de NO está relacionado com um aumento da transferência de oxigénio para a superfície do carvão. O N_2 teve um máximo a cerca de 350°C , estabilizando a cerca de 550°C . A 450°C deixou de se detectar N_2O e acima de 550°C começou a detectar-se algum CO, cuja produção não foi muito grande.

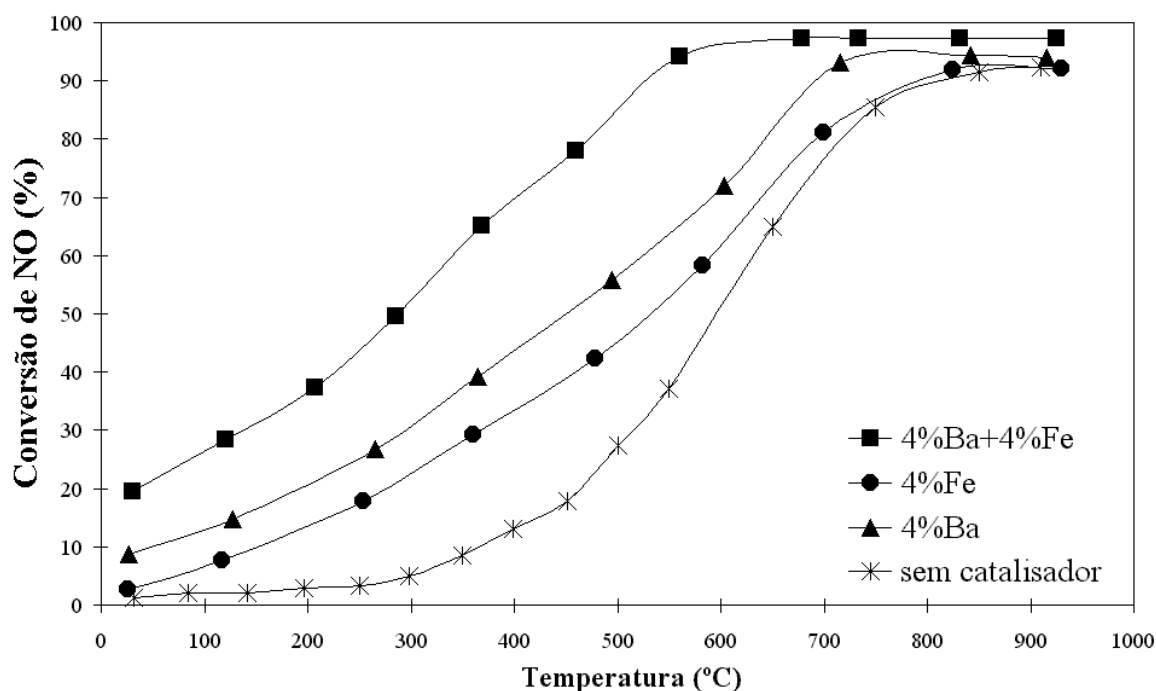


Figura 4.58. – Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Fe e sistemas não catalítico e catalíticos componentes.

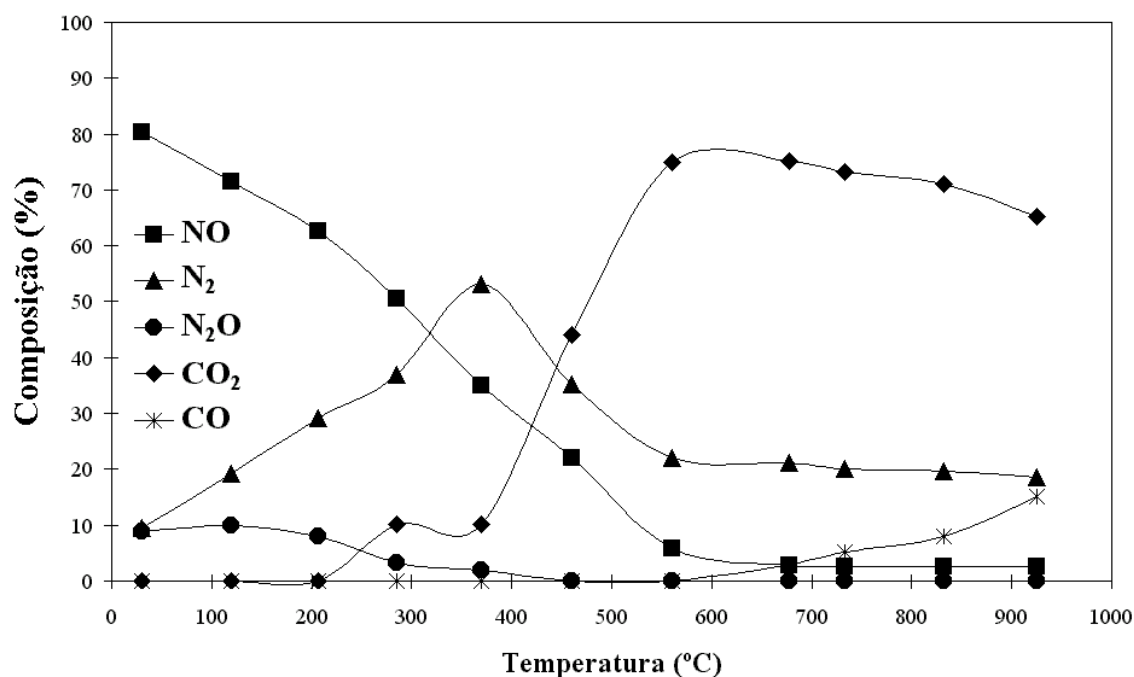


Figura 4.59. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Fe.

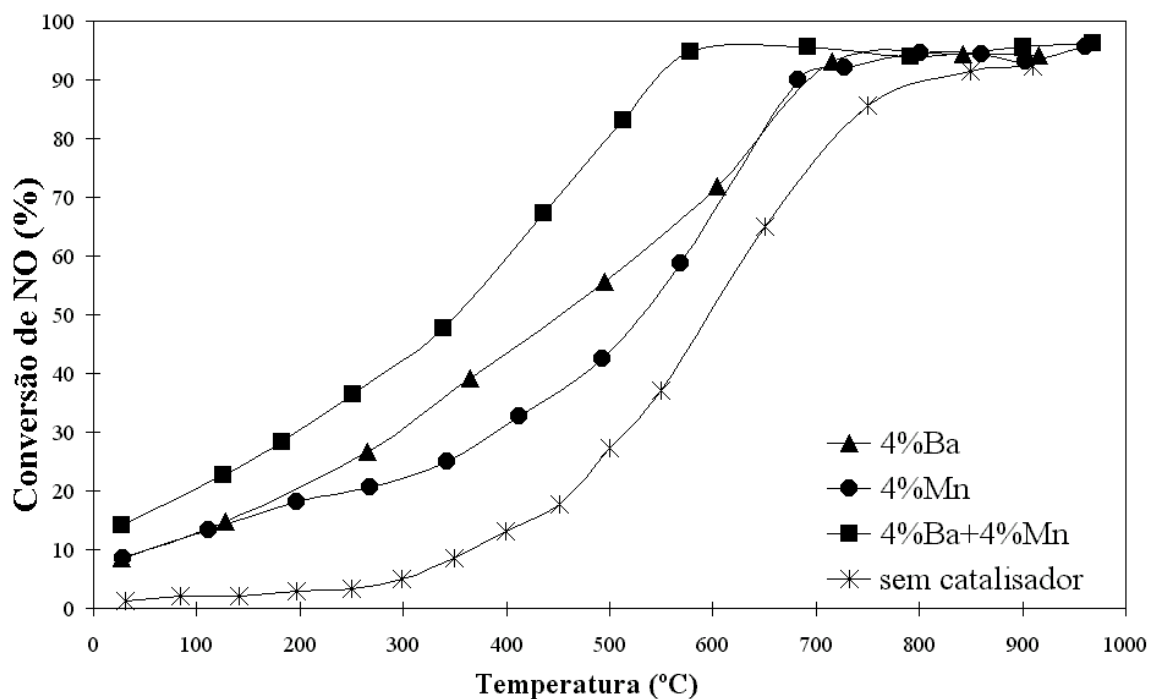


Figura 4.60. – Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Mn e sistemas não catalítico e catalíticos componentes.

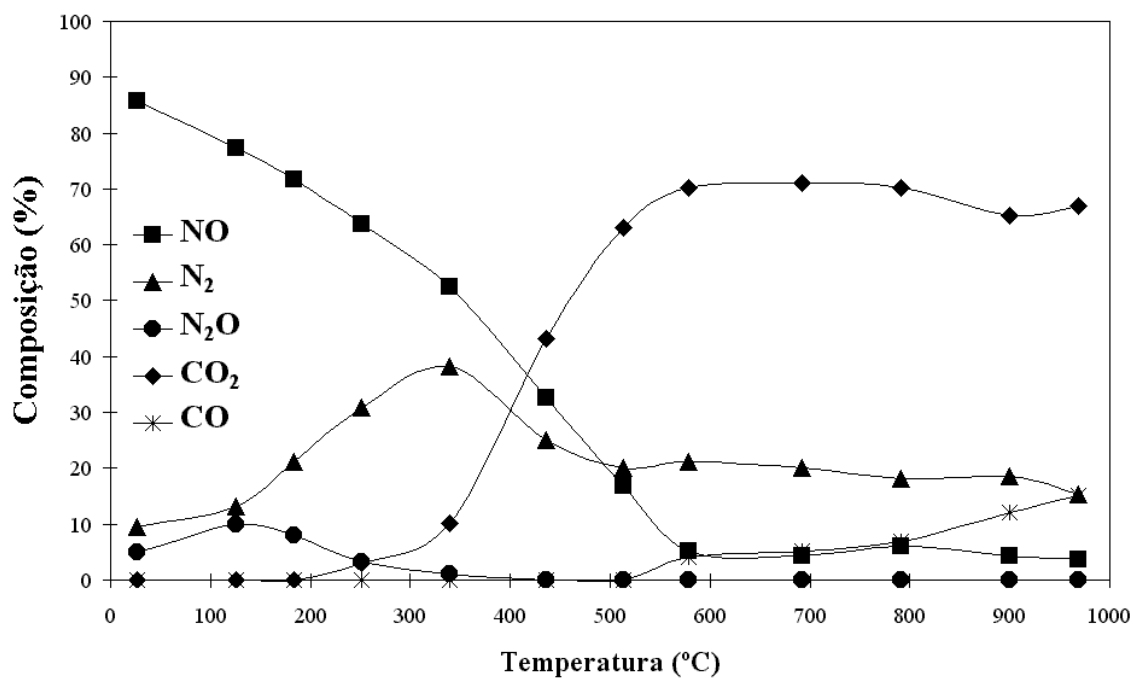


Figura 4.61. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Mn.

A Figura 4.60 mostra que a mistura tem maior actividade catalítica que os sistemas com 4%Ba e 4%Mn, convertendo maior quantidade de NO em toda a gama de temperaturas e que a conversão máxima é atingida a mais baixa temperatura (550°C). Quanto aos produtos de

reacção (Figura 4.61), verificou-se que a entre 20°C e 200°C, apenas se detectaram N_2 e N_2O . A evolução de CO_2 começou a temperaturas mais baixas (250°C), sugerindo que os complexos oxigenados são menos estáveis e mais abundantes. Verificou-se ainda que a evolução de CO_2 foi atrasada em relação à de N_2 . Tal atraso pode ser devido ao facto do catalisador reter o oxigénio produzido pela quimissorção dissociativa do NO. Houve também um elevado aumento na evolução de CO_2 , a partir de 400°C, sugerindo que o efeito sinérgico observado para a conversão de NO está relacionado com um aumento da transferência de oxigénio para a superfície do carvão. O N_2 teve um máximo a 350°C, decrescendo a sua produção até 450°C, onde estabilizou. Acima de 500°C começou a detectar-se algum CO, cuja produção não foi muito elevada. A 400°C a produção de N_2O terminou.

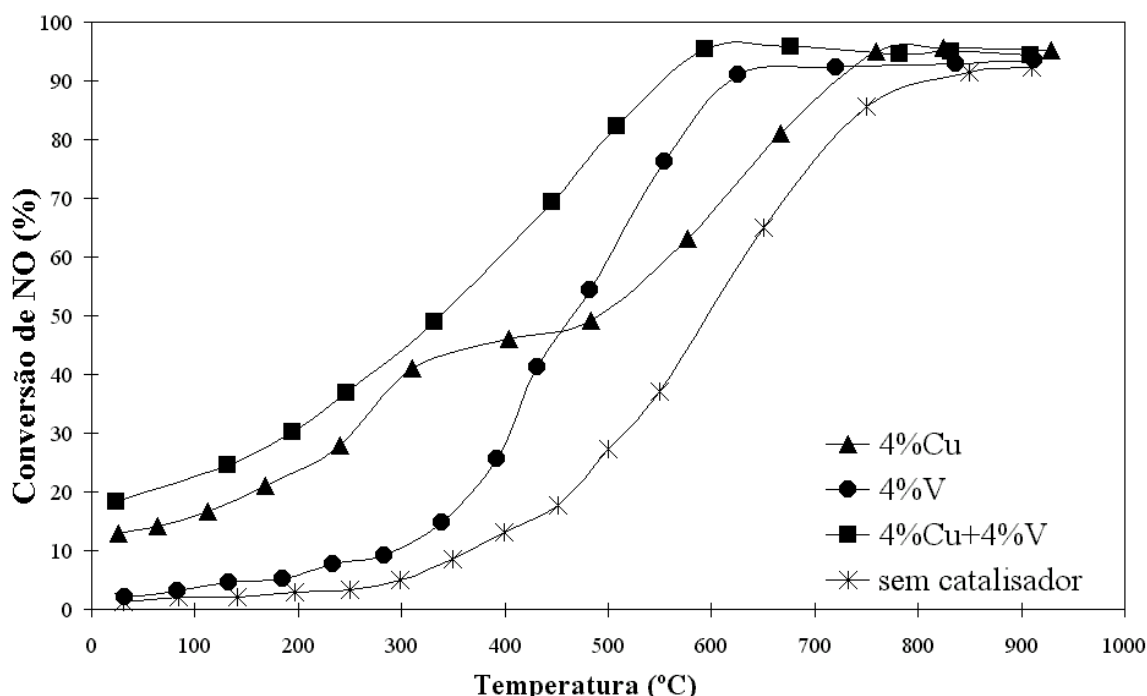


Figura 4.62. – Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Cu+4%V e sistemas não catalítico e catalíticos componentes.

A Figura 4.62 mostra que a mistura tem maior actividade catalítica e que a conversão máxima é atingida a mais baixa temperatura (560°C). Quanto aos produtos de reacção (Figura 4.63), verificou-se que a baixas temperaturas (20°C-200°C), apenas se detectaram N_2 e N_2O . A evolução de CO_2 começou a 200°C, sugerindo que os complexos oxigenados são menos estáveis e mais abundantes. A evolução de CO_2 foi atrasada em relação à de N_2 , podendo tal ser devido ao facto do catalisador reter o oxigénio produzido pela quimissorção dissociativa do NO. Houve também um grande aumento na evolução de CO_2 , a partir de 400°C, sugerindo que o efeito sinérgico observado para a conversão de NO está relacionado com um aumento

da transferência de oxigénio para a superfície do carvão. O N_2 teve um máximo a cerca de 350°C, decrescendo um pouco a sua produção e estabilizando a 450°C. Acima de 500°C desapareceu o N_2O e começou a detectar-se algum CO, cuja produção não foi muito elevada.

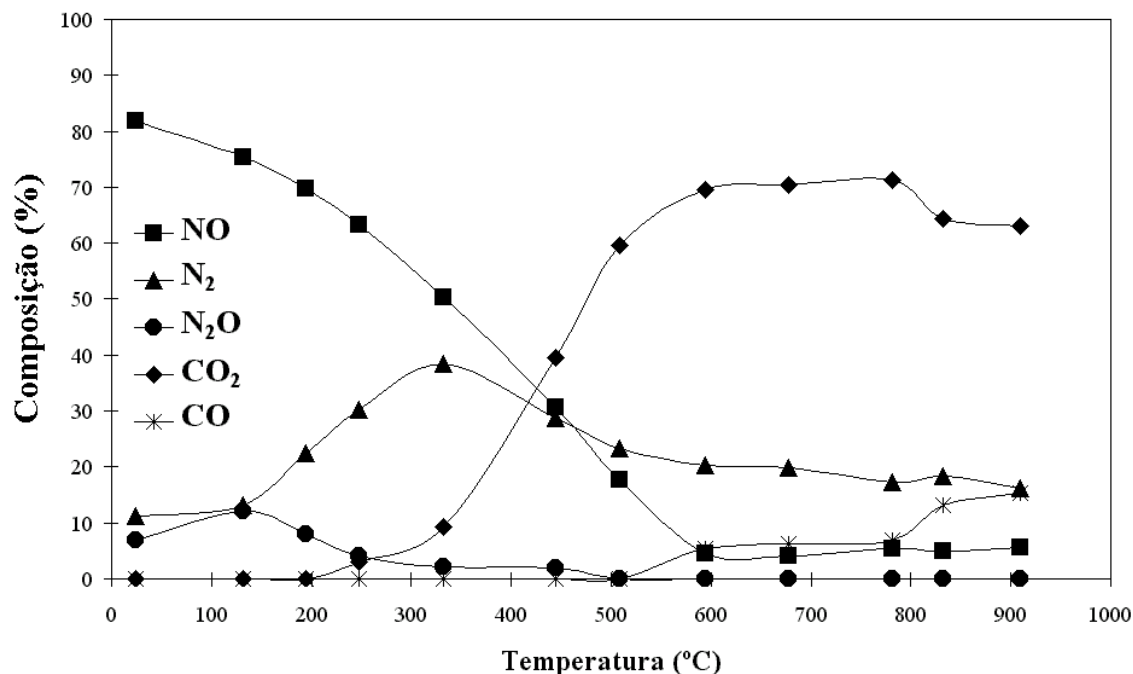


Figura 4.63. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Cu+4%V.

Estes ensaios permitiram confirmar o que foi observado nos ensaios isotérmicos, ou seja, que o uso de catalisadores aumenta a conversão de NO a baixas temperaturas conforme demonstrado por vários autores [31, 122, 124, 126, 129-136, 141, 147, 246]. As misturas exibem maiores conversões a temperaturas ainda mais baixas (500°C-600°C). Tal foi verificado também por Illán-Gómez *et al.* em estudos recentes [156, 195].

A análise dos produtos da reacção através de um GC/MS *on line* mostrou a presença de N_2 , N_2O , CO_2 e CO juntamente com algum NO remanescente. Verificou-se que para os sistemas monometálicos, a baixas temperaturas (20-300°C), apenas se detectaram N_2 e N_2O . O N_2O observado a baixas temperaturas sugere que o oxigénio é retido irreversivelmente na superfície do catalisador, uma vez que não se detectam CO ou CO_2 [334]. Acima de 300°C observou-se algum CO_2 , no entanto, no caso das misturas binárias, verifica-se um aumento substancial na evolução deste acima de 350°C. A altas temperaturas (acima de 600°C ou 700°C), cessa o aparecimento de N_2O e aparece CO. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores [129-136].

Como se verificou na maioria dos sistemas, abaixo de 300°C, não se detectou CO₂, o que leva a concluir que não há gaseificação, ou que esta é extremamente lenta para temperaturas inferiores a 300°C.

Para as reacções com alteração de fases sólidas, esta técnica por si só não é muito conclusiva, pois as transformações do estado sólido são muito lentas e os resultados podem não ser concordantes com os ensaios isotérmicos.

Os resultados obtidos mostram que no caso do Ba, Mg, Ni, Mn e das misturas binárias, a evolução de CO₂ é atrasada em relação à de N₂. Este comportamento foi observado em menor escala no caso do Fe e Co. Tal atraso pode ser devido ao facto do catalisador reter o oxigénio produzido pela quimissorção dissociativa do NO. A evolução de CO₂ permite ao catalisador continuar a transferir oxigénio do NO para o carvão, gerando novos centros activos na superfície do carvão [134].

Dandekar e Vannice [334] referem que para a reacção C-NO catalisada por Cu, na presença de oxigénio, há um aumento da actividade e propõem que o passo determinante da reacção seja a reacção dos átomos de oxigénio nos centros activos, isto é, a formação de complexos oxigenados de superfície. Também para a reacção catalisada por Ca e Ni, com e sem oxigénio, observou-se que a presença do mesmo aumenta a actividade catalítica. Illán-Gómez *et al.* [135] verificaram que para temperaturas mais elevadas o Cu é o catalisador mais activo, seguido do K e do Co. Marquez-Alvarez *et al.* [140] observaram também que o efeito dos grupos de superfície aumenta a conversão do NO. De acordo com o que é referido na literatura, o mecanismo da reacção dá-se por transferência de átomos de oxigénio do NO, via catalisador, para a superfície do carvão, formando-se CO₂ e CO [31, 126, 128, 129, 140, 144, 155, 157, 158, 208, 237].

Para as misturas, verifica-se um grande aumento na evolução de CO₂ a partir de cerca de 200°C. Estes resultados sugerem que o efeito sinérgico observado para a conversão de NO está relacionado com um aumento da transferência de oxigénio para a superfície do carvão.

Illán-Gómez *et al.* [134] mostraram que existe uma relação entre a facilidade da oxidação-redução do catalisador (para estados de oxidação mais baixos) e a energia do óxido ou a energia livre da formação do óxido. Estes autores observaram que os ensaios de TPR efectuados após quimissorção prévia do NO, não detectaram N₂ nem N₂O a baixas temperaturas [135]. O catalisador tornou-se então inactivo devido a estar oxidado e a

conversão de NO observada foi quase nula. Só apenas quando a evolução de CO₂ começou, é que a redução do NO teve lugar, pois este ao formar-se provinha de grupos de oxigénio da superfície que se decompunham, deixando centros livres [135].

Neste trabalho mostra-se, pelos resultados de XRD, que após o pré-tratamento, a 500°C em atmosfera inerte, os catalisadores já estão reduzidos pelo carvão a estados de oxidação mais baixos (Capítulo 3). Parece ser necessária a existência de uma superfície reduzida de catalisador para a redução de NO. Os catalisadores activos parecem agir como aceitadores de oxigénio do NO, transferindo-o para a superfície do carvão e recuperando o estado reduzido [121, 129, 130-136, 140, 141, 206].

Apesar de nunca ter sido referido na literatura, existe também a possibilidade de se explicar o mecanismo de gaseificação catalítica de NO com base na difusão de átomos de carbono nas partículas de catalisador, conforme referido por vários autores para a gaseificação e deposição de carbono noutras atmosferas [2, 171, 187, 189-193].

O primeiro passo deste mecanismo seria a dissolução e difusão de átomos de carbono desde a interface metal/carbono até à interface metal/gás. O NO seria então quimissorvido dissociativamente na superfície do catalisador, havendo reacção de superfície dos átomos de carbono com as espécies adsorvidas. Os resultados observados por STM, em atmosfera controlada, indiciam a possibilidade de ocorrer este mecanismo, uma vez que a interacção dos catalisadores com o carvão é do tipo “channelling” ou recessão de arestas [154, 158].

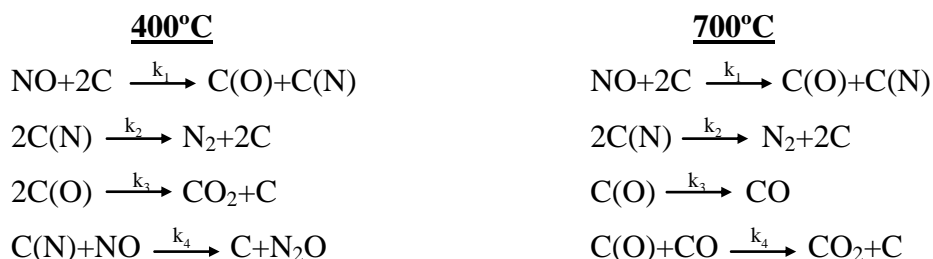
O facto de se ter observado sempre ordem zero relativamente ao carvão confirma a possibilidade de haver difusão de átomos de carbono através do metal.

4.6. MODELOS CINÉTICOS PARA A REACÇÃO DE CONVERSÃO DE NO

Modelou-se a reacção do carvão com NO não catalítica e catalisada por Ba, a baixa (400°C) e alta (700°C) temperatura, uma vez que a distribuição dos produtos foi diferente consoante a temperatura. Os mecanismos propostos e os resultados obtidos apresentam-se de seguida.

4.6.1. REACÇÃO NÃO CATALÍTICA

Propuseram-se os seguintes mecanismos, a 400°C e a 700°C, com base nos resultados obtidos pelos ensaios de conversão a temperatura programada, uma vez a 400°C detectaram-se NO, N₂O, N₂ and CO₂, enquanto que a 700°C detectou-se CO em vez de N₂O:



onde k_1 , k_2 , k_3 e k_4 são as constantes de velocidade, C é um centro activo livre, C(O) e C(N) são complexos carbono-oxigénio e carbono-azoto, respectivamente, à superfície do carvão.

Com base nestes mecanismos e assumindo que o número total de centros activos de carbono é constante, obtiveram-se os modelos cinéticos para um reactor de leito fixo em estado estacionário.

Assim a concentração total de centros activos C_t é:

$$[C_t] = [C(N)] + [C(O)] + [C_L]$$

onde C_L são os centros activos livres e [] representam uma concentração.

Para o mecanismo a **400°C**:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 [\text{NO}] C_L^2 \\ r_2 &= k_2 [\text{C(N)}]^2 \\ r_3 &= k_3 [\text{C(O)}]^2 \\ r_4 &= k_4 [\text{NO}] [\text{C(N)}] \end{aligned}$$

Onde:

$$\begin{aligned} r_{\text{NO}} &= -r_1 - r_4 \\ r_{\text{N}_2} &= r_2 \\ r_{\text{N}_2\text{O}} &= r_4 \\ r_{\text{CO}_2} &= r_3 \end{aligned}$$

$$r_{C(O)} = r_1 - r_3$$

$$r_{C(N)} = -2 r_2 - r_4 + r_1$$

Para um reactor de leito fixo:

$$r_i = \frac{dF_i}{dW} = \frac{d(C_i Q)}{dW} = \frac{d C_i}{d(W/Q)} = \frac{1}{[NO]} \frac{d C_i}{d(W/F_{NO})}$$

onde Q é o caudal volumétrico, C_i e F_i são a concentração o caudal molar da espécie i .

Logo:

$$d[NO] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{NO}$$

$$d[N_2] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{N_2}$$

$$d[N_2O] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{N_2O}$$

$$d[CO_2] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{CO_2}$$

$$d[C(O)] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{C(O)}$$

$$d[C(N)] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{C(N)}$$

Sendo as condições iniciais:

$$[C(O)] = [C(O)]_o$$

$$[C(N)] = 0$$

$$[NO] = [NO]_o = 1.8634 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[N_2O] = [N_2O]_o = 1.21 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[CO_2] = [CO_2]_o = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[N_2] = 0 \text{ mol/L}$$

onde $[C(O)]_o$, $[NO]_o$, $[N_2O]_o$ e $[CO_2]_o$ são concentrações iniciais das respectivas espécies (em $W/F_{NO}=0$), sendo os quatro últimos valores foram obtidos por extrapolação das curvas experimentais.

A 700°C:

$$r_1 = k_1 [NO] C_L^2$$

$$r_2 = k_2 [C(N)]^2$$

$$r_3 = k_3 [C(O)]$$

$$r_4 = k_4 [C(O)] [CO]$$

Assim:

$$r_{NO} = -r_1$$

$$r_{CO} = r_3 - r_4$$

$$r_{N_2} = r_2$$

$$r_{CO_2} = r_4$$

$$r_{C(O)} = r_1 - r_3 - r_4$$

$$r_{C(N)} = -2r_2 + r_1$$

Para o reactor de leito fixo:

$$d[NO] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{NO}$$

$$d[CO] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{CO}$$

$$d[N_2] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{N_2}$$

$$d[CO_2] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{CO_2}$$

$$d[C(O)] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{C(O)}$$

$$d[C(N)] / d(W/F_{NO}) = [NO] r_{C(N)}$$

Sendo as condições iniciais:

$$[C(O)] = [C(O)]_0$$

$$[C(N)] = 0$$

$$[NO] = [NO]_0 = 2.47268 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[CO] = [CO]_0 = 1.2565 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[CO_2] = [CO_2]_0 = 1.125 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[N_2] = 0 \text{ mol/L}$$

onde CO_0 é a concentrações inicial de CO (em $W/F_{NO} = 0$), os demais parâmetros têm o significado atrás referido e os quatro últimos valores foram obtidos por extrapolação das curvas experimentais.

Os parâmetros dos modelos cinéticos ajustaram-se por meio de regressões não lineares usando-se o programa “Scientist”, tendo-se obtido ajustes aceitáveis como mostram nas Figuras 4.64 e 4.65. Os valores obtidos para os parâmetros encontram-se no Anexo C, Tabela C.16.

Os ajustes obtidos para as reacções apenas mostram que os modelos propostos são possíveis, não invalidando outros.

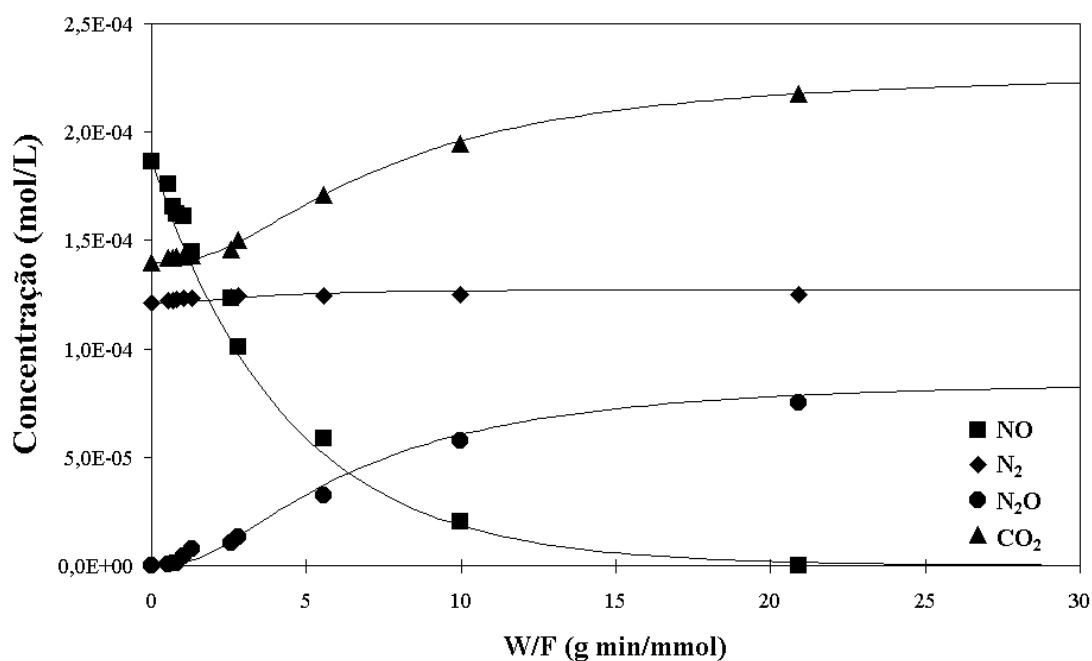


Figura 4.64. – Ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais para a reacção não catalítica a 400°C.

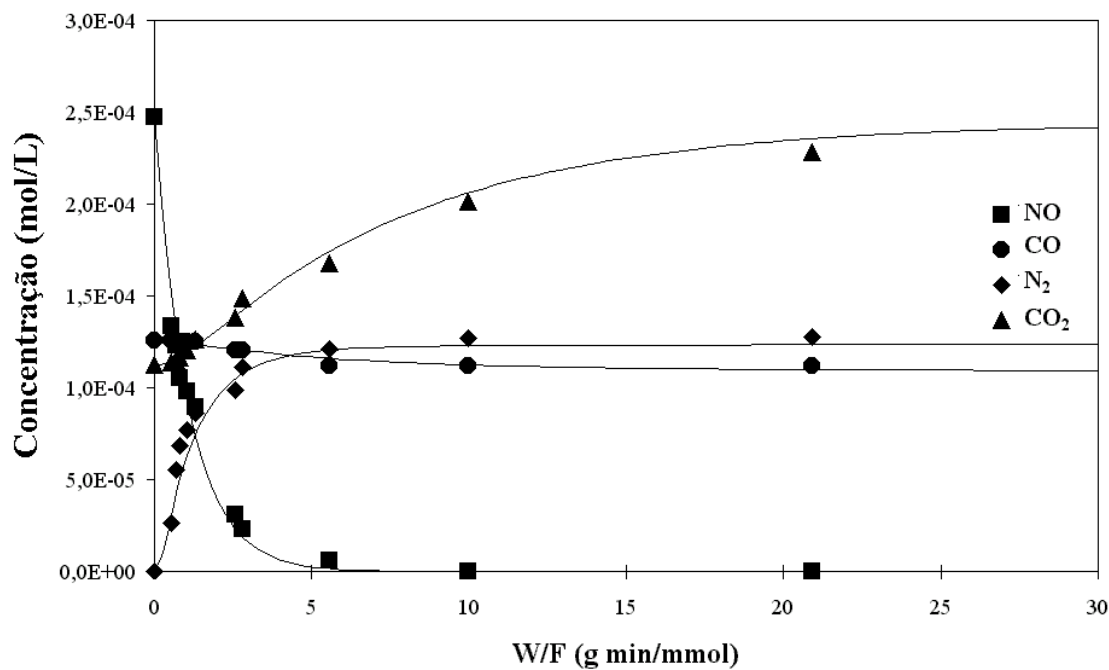
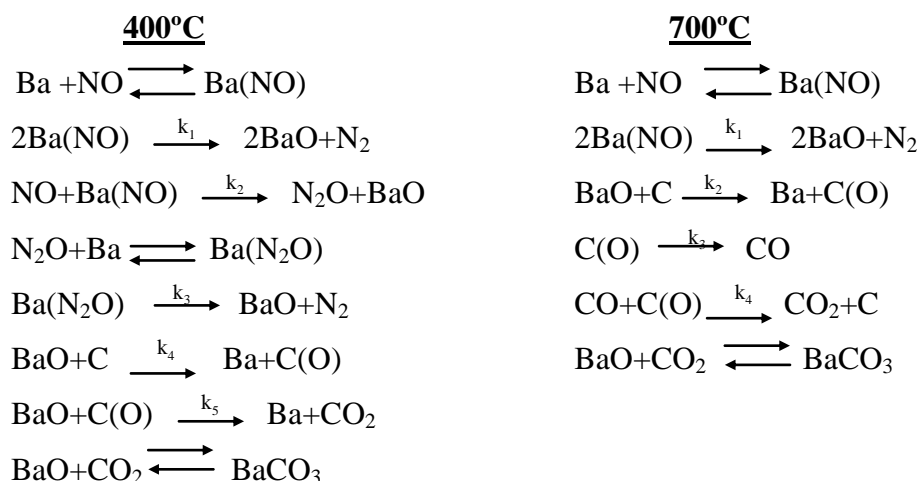


Figura 4.65. – Ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais para a reacção não catalítica a 700°C.

4.6.2. REACÇÃO CATALISADA POR BÁRIO

De acordo com os resultados obtidos por XRD e TPR e assumindo que tanto o NO como o N₂O são reversivelmente adsorvidos nos centros catalíticos de Ba e que o CO₂ o é no BaO, propuseram-se dois mecanismos diferentes para a reacção catalisada por Ba a 400°C e a 700°C, respectivamente:



Os passos assinalados com constantes de velocidade são que foram considerados limitantes. Com base nestes mecanismos e assumindo que os números totais de centros activos de carbono e de Ba são constantes, obtiveram-se modelos cinéticos para um reactor de leito fixo em estado estacionário.

Para o mecanismo a 400°C, as reacções em equilíbrio definem as constantes de equilíbrio K da seguinte forma:

$$K_{\text{NO}} = \frac{[\text{Ba}(\text{NO})]}{[\text{Ba}] [\text{NO}]}$$

$$K_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{[\text{Ba}(\text{N}_2\text{O})]}{[\text{Ba}] [\text{N}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{BaCO}_3]}{[\text{BaO}] [\text{CO}_2]}$$

Sendo as equações de velocidade:

$$r_1 = k_1 [\text{Ba}(\text{NO})]^2 = k_1 K_{\text{NO}}^2 [\text{Ba}]^2 [\text{NO}]^2$$

$$r_2 = k_2 [\text{NO}] [\text{Ba}(\text{NO})] = k_2 K_{\text{NO}} [\text{Ba}] [\text{NO}]^2$$

$$r_3 = k_3 [\text{Ba}(\text{N}_2\text{O})] = k_3 K_{\text{N}_2\text{O}} [\text{Ba}] [\text{N}_2\text{O}]$$

$$r_4 = k_4 [\text{BaO}] C_L$$

$$r_5 = k_5 [\text{BaO}] [\text{C}(\text{O})]$$

Logo a concentração de Bário total $[\text{Ba}]_t$ ficará:

$$\begin{aligned} [\text{Ba}]_t &= [\text{Ba}] + [\text{BaO}] + [\text{Ba}(\text{NO})] + [\text{Ba}(\text{N}_2\text{O})] + [\text{BaCO}_3] = \\ &= [\text{Ba}] + [\text{BaO}] + K_{\text{NO}} [\text{Ba}][\text{NO}] + K_{\text{N}_2\text{O}} [\text{Ba}] [\text{N}_2\text{O}] + K_{\text{CO}_2} [\text{BaO}] [\text{CO}_2] = \\ &= (1 + K_{\text{NO}} [\text{NO}] + K_{\text{N}_2\text{O}} [\text{N}_2\text{O}]) [\text{Ba}] + (1 + K_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2]) [\text{BaO}] \end{aligned}$$

Assim:

$$[\text{Ba}] = \frac{[\text{Ba}]_t - (1 + K_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2]) [\text{BaO}]}{1 + K_{\text{NO}} [\text{NO}] + K_{\text{N}_2\text{O}} [\text{N}_2\text{O}]}$$

$$[C_L] = C_t - C(\text{O})$$

Quanto às velocidades de formação das várias espécies:

$$r_{\text{BaO}} = 2 r_1 + r_2 + r_3 - r_4 - r_5$$

$$r_{\text{C}(\text{O})} = r_4 - r_5$$

$$r_{\text{NO}} = -2 r_1 - r_2$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}} = r_2 - r_3$$

$$r_{\text{N}_2} = r_1 + r_3$$

$$r_{\text{CO}_2} = r_5$$

Para o reactor de leito fixo:

$$d[\text{NO}] / d(W/F_{\text{NO}}) = [\text{NO}] r_{\text{NO}}$$

$$d[\text{N}_2\text{O}] / d(W/F_{\text{NO}}) = [\text{NO}] r_{\text{N}_2\text{O}}$$

$$d[\text{N}_2] / d(W/F_{\text{NO}}) = [\text{NO}] r_{\text{N}_2}$$

$$d[\text{CO}_2] / d(W/F_{\text{NO}}) = [\text{NO}] r_{\text{CO}_2}$$

$$d[\text{BaO}] / d(W/F_{\text{NO}}) = [\text{NO}] r_{\text{BaO}}$$

$$d[\text{C}(\text{O})] / d(W/F_{\text{NO}}) = [\text{NO}] r_{\text{C}(\text{O})}$$

Assim consideram-se as seguintes condições iniciais (sendo os quatro últimos valores obtidos por extrapolação das curvas experimentais):

$$[\text{BaO}] = 0$$

$$[\text{C(O)}] = [\text{C(O)}]_0$$

$$[\text{NO}] = [\text{NO}]_0 = 2.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}; [\text{N}_2\text{O}] = 0 \text{ mol/L};$$

$$[\text{N}_2] = 0 \text{ mol/L}; [\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_0 = 1.257 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Para o mecanismo a **700°C**, as reacções em equilíbrio definem as constantes de equilíbrio K da seguinte forma:

$$K_{\text{NO}} = \frac{[\text{Ba(NO)}]}{[\text{Ba}] [\text{NO}]}$$

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{BaCO}_3]}{[\text{BaO}] [\text{CO}_2]}$$

Sendo as equações de velocidade:

$$r_1 = k_1 [\text{Ba(NO)}]^2 = k_1 K_{\text{NO}}^2 [\text{Ba}]^2 [\text{NO}]^2$$

$$r_2 = k_2 [\text{BaO}] C_L$$

$$r_3 = k_3 [\text{C(O)}]$$

$$r_4 = k_4 [\text{CO}] [\text{C(O)}]$$

Logo a concentração de Bário total $[\text{Ba}]_t$ ficará:

$$\begin{aligned} [\text{Ba}]_t &= [\text{Ba}] + [\text{BaO}] + [\text{Ba(NO)}] + [\text{BaCO}_3] = \\ &= (1 + K_{\text{NO}} [\text{NO}]) [\text{Ba}] + (1 + K_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2]) [\text{BaO}] \end{aligned}$$

Assim:

$$[\text{Ba}] = \frac{[\text{Ba}]_t - (1 + K_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2]) [\text{BaO}]}{1 + K_{\text{NO}} [\text{NO}]}$$

$$[\text{C}_L] = C_t - \text{C(O)}$$

Quanto às velocidades de formação das várias espécies:

$$r_{\text{BaO}} = 2 r_1 - r_2$$

$$r_{\text{C(O)}} = r_2 - r_3 - r_4$$

$$r_{\text{NO}} = -2 r_1$$

$$r_{\text{N}_2} = r_1$$

$$r_{\text{CO}} = r_3 - r_4$$

$$r_{\text{CO}_2} = r_4$$

Para o reactor de leito fixo:

$$d [\text{NO}] / d (W/F_{\text{NO}}) = [\text{NO}] r_{\text{NO}}$$

$$d [\text{N}_2] / d (W/F_{\text{NO}}) = [\text{NO}] r_{\text{N}_2}$$

$$d [\text{CO}_2] / d (W/F_{\text{NO}}) = [\text{NO}] r_{\text{CO}_2}$$

$$d [\text{BaO}] / d (W/F_{\text{NO}}) = [\text{NO}] r_{\text{BaO}}$$

$$d [\text{C(O)}] / d (W/F_{\text{NO}}) = [\text{NO}] r_{\text{C(O)}}$$

Assim consideram-se as seguintes condições iniciais (sendo os quatro últimos valores obtidos por extrapolação das curvas experimentais):

$$[\text{BaO}] = [\text{BaO}]_0$$

$$[\text{C(O)}] = [\text{C(O)}]_0$$

$$[\text{NO}] = [\text{NO}]_0 = 2.048 \times 10^{-4} \text{ mol/L}; [\text{CO}] = [\text{CO}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_0 = 1.26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}; [\text{N}_2] = 0 \text{ mol/L}$$

Os parâmetros dos modelos cinéticos ajustaram-se por meio de regressões não lineares usando o programa “Scientist” tendo-se obtido ajustes aceitáveis aos resultados experimentais como se mostram nas Figuras 4.66 e 4.67. Os valores obtidos para os parâmetros encontram-se Anexo C, Tabela C.17.

Os ajustes obtidos para as reacções apenas mostram que os modelos propostos são possíveis, não invalidando outros. Contudo os mecanismos propostos estão de acordo com os resultados obtidos por outros autores [121, 128-136, 140, 141, 144, 149, 151, 160, 183, 208].

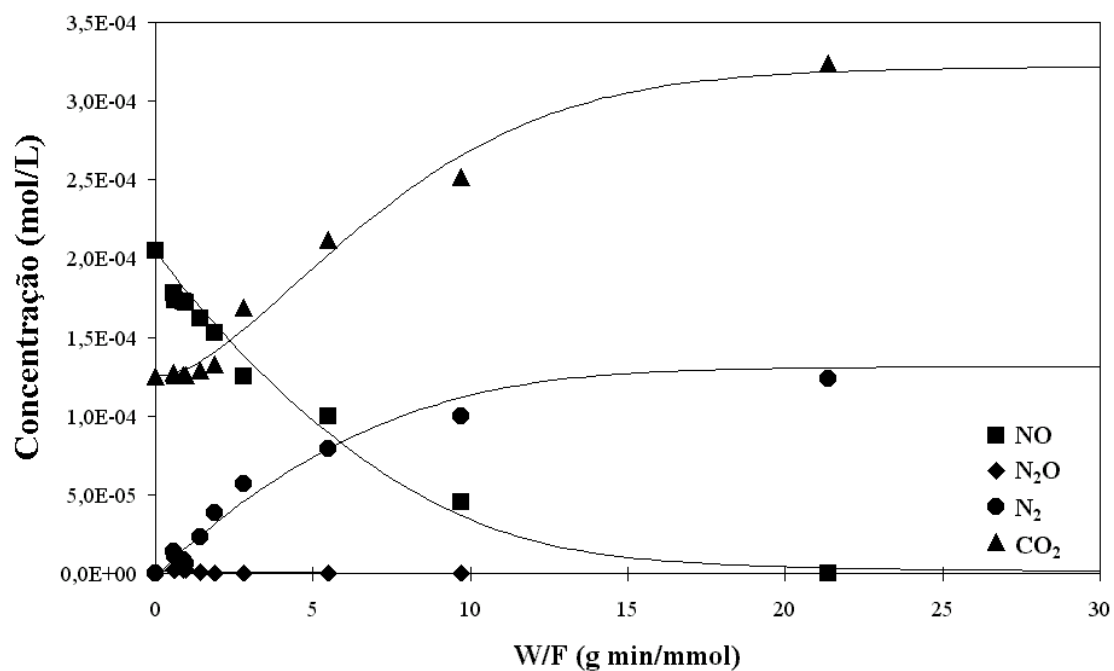


Figura 4.66. – Ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais para a reacção catalisada por Ba a 400°C.

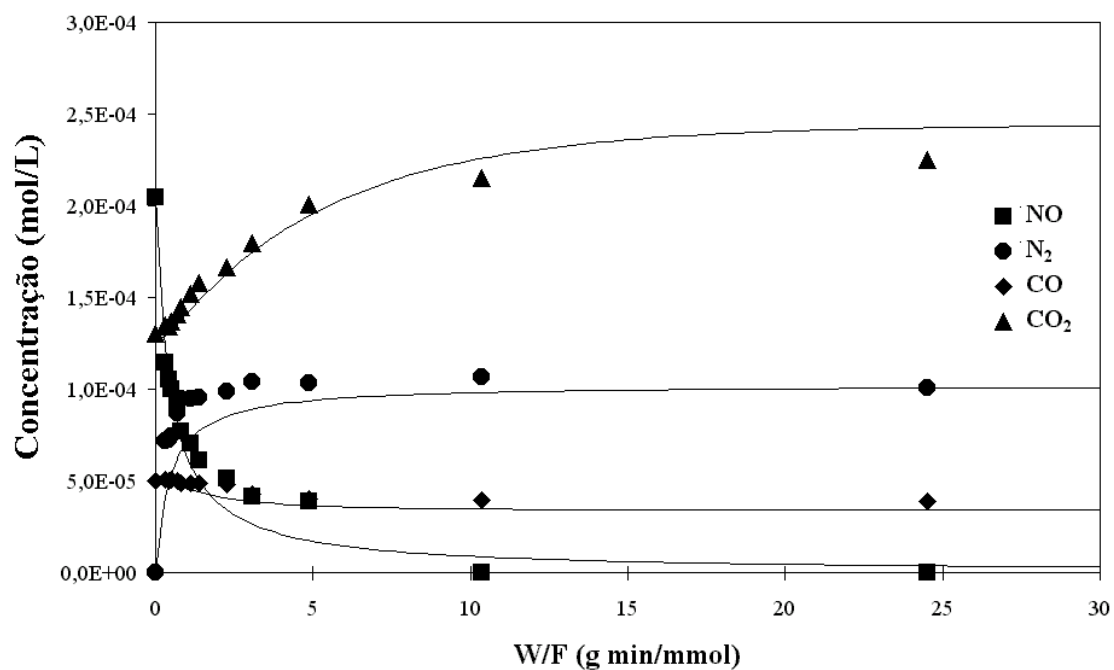


Figura 4.67. – Ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais para a reacção catalisada por Ba a 700°C.

4.7. COMPARAÇÃO DO CARVÃO COMERCIAL COM O CARVÃO DE RESÍDUOS

Com o objectivo de comparar o comportamento do carvão comercial com o carvão obtido a partir da carbonização de caroços de pêssago e activação com CO₂, efectuaram-se estudos de adsorção e de conversão a temperatura programada nas mesmas condições dos estudos realizados com o carvão comercial (Tabela 4.2 e Figuras 4.68 e 4.69).

Tabela 4.2. - Valores de adsorção de NO para o carvão comercial e o carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêssago, a diferentes temperaturas.

AMOSTRA	QUANTIDADES ADSORVIDAS ($\mu\text{mol NO/g carvão}$)				
	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Carvão comercial	984.7	807.7	600.3	396.3	273.7
Carvão de resíduos	960.2	765.3	560.3	365.5	237.3

Verifica-se que os valores obtidos são semelhantes para ambos os carvões em termos de adsorção, embora o carvão comercial tenha uma capacidade de adsorção ligeiramente superior.

A Figura 4.68 mostra o TPR da conversão de NO em função da temperatura para ambos os carvões, verificando-se um aumento gradual da conversão a partir de 300°C, até cerca de 850°C. Esta estabiliza a 90% de conversão, para as duas amostras. O carvão comercial tem de novo uma actividade ligeiramente superior ao carvão de resíduos.

Na Figura 4.69 mostra-se a evolução dos produtos de reacção para o carvão obtido a partir de resíduos, verificando-se a presença de N₂, N₂O, CO₂ e CO juntamente com algum NO remanescente. Não se observaram N₂ nem N₂O a baixas temperaturas (20°C-350°C), em contraste com o mecanismo proposto por Illán-Gómez *et al.* [129-136]. Para haver formação de N₂ é necessária a adsorção e dissociação de NO, ou seja, devem existir centros activos para reter os átomos de oxigénio. Assim a redução de NO pode tornar-se mais extensa se os átomos de oxigénio forem removidos pelo carvão, sendo em caso contrário a redução inibida pelos átomos de oxigénio produzidos. Assim, a baixas temperaturas, ou o NO não se dissocia ou o oxigénio não é removido. Apenas a 450°C se verifica um aumento na produção de N₂, N₂O e CO₂. A produção de N₂O decresce, anulando-se a 750°C. A 500°C também se começa a formar algum CO. Esta evolução de produtos é semelhante à do carvão comercial (Figura 4.35).

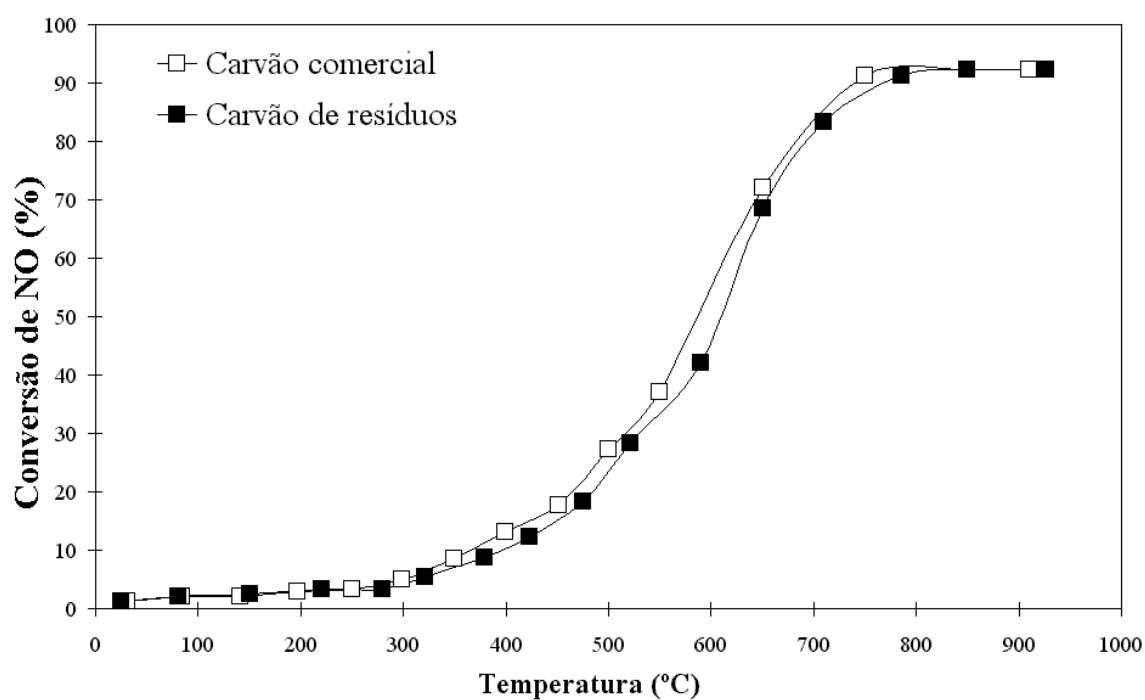


Figura 4.68. - Conversão de NO em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão comercial e carvão obtido a partir de resíduos.

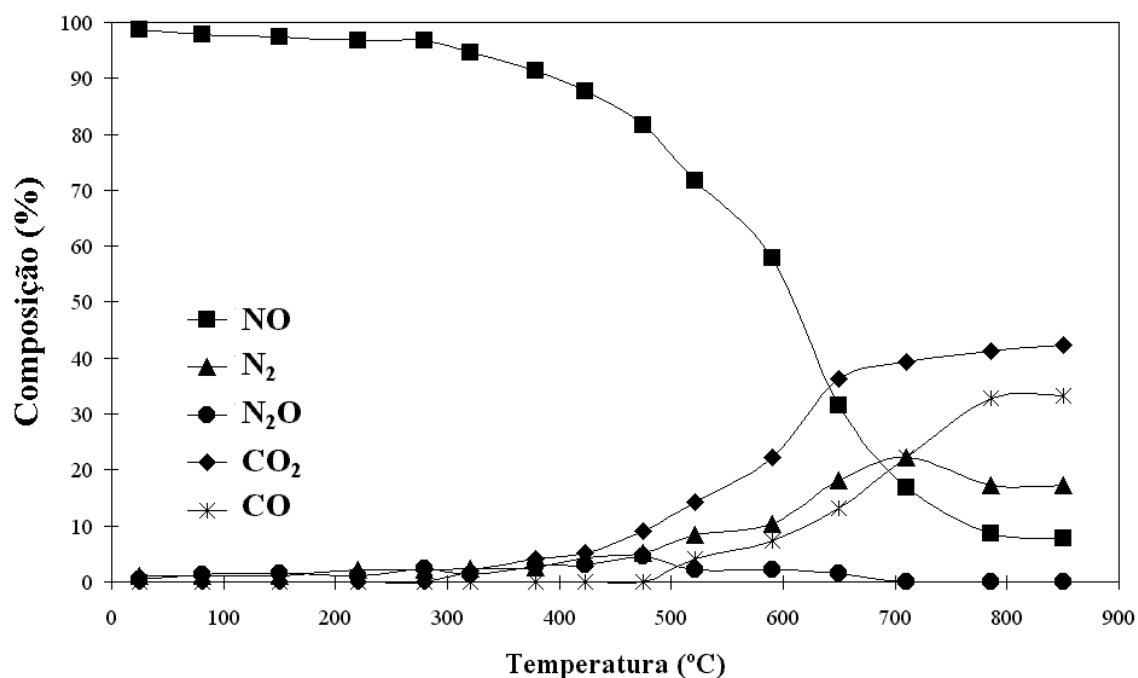


Figura 4.69. – Produtos da reacção provenientes da conversão de NO em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão obtido a partir de resíduos.

A área específica do carvão comercial é ligeiramente superior à do carvão de resíduos (1081 e 850 m²/g, respectivamente, conforme se mostrou no Capítulo 3). Embora a maioria dos autores não tenham conseguido obter uma correlação entre a conversão de NO e a área superficial dos carvões [331], Illán-Gómez *et al.* conseguiram-no num dos seus estudos [129].

4.8. CONCLUSÕES

Os melhores aditivos para a adsorção de NO foram Co, Mn e Mg.

A adição de catalisadores provoca uma diminuição nas energias de activação, variando a ordem da reacção entre 0 e 1, consoante a temperatura. Os catalisadores mais activos para a conversão de NO foram Co e Cu.

Os resultados obtidos por difracção de raios X *in situ* mostraram que os catalisadores são reduzidos a estados de oxidação mais baixos. As misturas contêm uma mistura das fases presentes nos sistemas monometálicos (óxidos metálicos ou o metal, com excepção do caso do Ba e Mg sob a forma de carbonatos). Com o aumento da temperatura observou-se, em alguns sistemas, fusão de algumas fases.

Todas as misturas binárias contendo Ba exibiram efeito sinérgico pelo menos a alta temperatura, sugerindo que a capacidade do Ba “molhar” e se espalhar na superfície do carvão aumenta a dispersão. As misturas mais activas foram as de 4%Ba+4%Pb e 4%Ba+4%Fe. Este comportamento pode estar relacionado também com os baixos pontos de fusão dos óxidos de Pb e Fe.

Os produtos da reacção, detectados por ensaios de conversão de NO a temperatura programada, entre 20°C e 300°C, foram N₂ e N₂O. Acima de 300°C observou-se a presença de CO₂. A evolução de CO verificou-se acima de 500°C. Consoante o tipo de catalisador usado, a distribuição destes produtos variou com a temperatura.

Com base nos resultados obtidos por difracção de raios X e conversão a temperatura programada, a reacção de conversão de NO parece exigir uma superfície de catalisador reduzida, em que este é oxidado pela fase gasosa e reduzido pelo carvão. O catalisador quimissorve o NO dissociativamente, promovendo a transferência de oxigénio para os centros

reactivos do carvão. O efeito sinérgico observado pode também ser explicado pelo aumento de transferência de oxigénio para a superfície do carvão.

Os resultados de conversão a temperatura programada *in situ* permitiram propôr um modelo possível para a reacção C-NO não catalítica e catalisada por Ba, a 400°C e a 700°C, tendo-se obtido bons ajustes.

Comparando os dois tipos de carvões estudados, não se observam diferenças significativas na conversão e adsorção de NO.

CAPÍTULO 5

REACÇÃO C-N₂O

5.1. INTRODUÇÃO

A contribuição do óxido nitroso (N₂O) para o aumento da poluição tem sido ignorada em relação ao NO [5]. Quando há emissões de NO pode haver produção simultânea de N₂O, facto que não tinha sido levado em consideração até há uns anos atrás [234]. O N₂O tem cheiro adocicado e é ligeiramente solúvel em água, formando uma solução neutra. Estas propriedades sugeriram inicialmente que a sua acção a nível ambiental tivesse consequências muito pequenas, sendo mesmo considerado como uma espécie não poluente [1, 5, 335]. Outro factor que o fazia parecer inofensivo era a designação de “gás hilariante”. Inicialmente era olhado como simples curiosidade, chegando mesmo a ser alvo de desenhos satíricos no Séc. XVIII que o designavam de “receita para pessoas mal humoradas”. Foi usado como anestésico pelos dentistas no Séc. XIX [1]. Contudo quando começou a aumentar a sua concentração na atmosfera (cerca de 0.2-0.3% por ano), começou a haver a preocupação de medir e controlar os seus níveis, embora ainda não exista legislação [334-338].

Existe N₂O na natureza, sendo libertado nos combustíveis fósseis e no cultivo da terra [1, 5, 6, 164], todavia o seu aumento deve-se sobretudo à acção humana. Fazendo o balanço global do N₂O verificou-se que as suas fontes, tanto naturais como humanas, estão ao nível do solo. As alterações primárias ocorrem apenas quando existe difusão pela estratosfera. O N₂O é destruído quer por fotólise, quer por reacção com o oxigénio, sendo uma parte convertida em NO, que entra no ciclo de destruição do ozono [3]. Este composto tem um tempo de vida muito longo (cerca de 150 anos) [5, 6, 201, 334], tendo um efeito de longa duração na destruição da camada de ozono [5, 6, 128, 164, 210, 234, 253, 259, 334, 335, 337, 339-349].

A molécula de N₂O é produzida nas emissões de gases de escape de automóvel [5, 234, 334, 336, 346, 350], nas plantas de produção de ácido adípico, cuja contribuição é cerca de 15-20% ou mais [5, 163, 164, 234, 334, 335, 337, 338, 341, 342, 344, 345, 350], na produção de ácido nítrico [164, 234, 335, 344], na reacção de oxidação da amónia ou aminas orgânicas a baixas

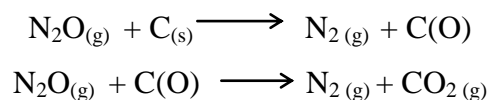
temperaturas (<400°C) [234, 335] ou ainda durante a combustão de combustíveis fósseis e biomassa [143, 164, 234, 253, 339, 343-345, 351, 352]. Contrariamente ao que acontece com o NO, a produção de N₂O decresce à medida que se aumentam as temperaturas de combustão [5, 128, 201]. Além disso o N₂O também contribui para o efeito de estufa, sendo responsável por cerca de 6% deste efeito [6, 128, 164, 201, 209, 210, 259, 334, 337-340, 342-350, 353].

Para contrabalançar o desnível entre a produção e a destruição deste gás no planeta, é necessária uma redução de cerca de 70-80% das emissões causadas pelo Homem, de forma a estabilizar a concentração de N₂O, estimada em 1996 de ser cerca de 310 ppb [5]. Além da redução das emissões de N₂O, deve promover-se a sua decomposição catalítica. Este gás pode ser usado como anestésico em cirurgia ou ainda na produção de ar respirável para astronautas [5]. Além disso o N₂O tem sido igualmente usado como oxidante, uma vez que tem maior poder oxidante que o convencional O₂ [346, 354].

Muitos estudos têm sido realizados com vista a compreender a formação e redução de N₂O durante a combustão em leito fluidizado [3, 161, 201, 334, 339, 351-353]. Esta tecnologia tem vantagens ambientais quando comparada com outras, devido a ter emissões baixas de NO_x e SO₂ entre 800°C e 900°C. No entanto, nessa gama de temperaturas, as emissões de N₂O são elevadas [128, 348, 349, 352, 353]. A decomposição de N₂O (tal como a de NO) é termodinamicamente possível e, ao contrário da do NO, é observada [5]. Têm sido realizados estudos com o objectivo de reduzir N₂O a N₂ e O₂, usando vários catalisadores [5, 234, 334, 335, 340-342, 344, 354]. Também muitos agentes redutores têm sido usados, tais como H₂, CO e hidrocarbonetos, com o objectivo de destruir esta molécula [5, 334].

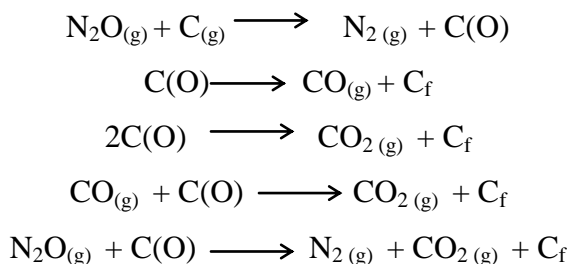
Existem alguns estudos publicados para a reacção do N₂O com carvão [92, 105, 108, 128, 160-164], todavia o seu número é ainda muito reduzido quando comparado com os estudos efectuados com NO.

Para a reacção não catalítica, vários autores observaram que a velocidade de decomposição de N₂O em carvão activado é superior à velocidade de decomposição de NO [92, 128, 160, 161, 324]. Rodriguez-Mirasol *et al.* [128, 160] verificaram que os produtos obtidos são N₂ e CO₂ (com uma estequiometria de 2:1) de acordo com o seguinte mecanismo:



O N₂O parece promover a formação de complexos C(O) à superfície, mais ou menos estáveis, que se decompõem, originando CO₂ e centros livres [128, 160, 163, 164].

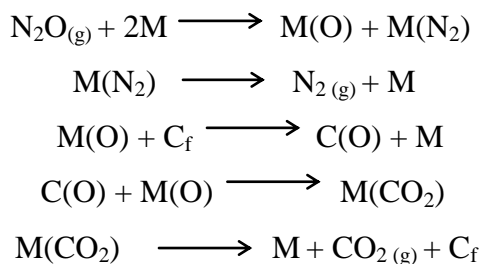
Zhu *et al.* referem num dos seus trabalhos [164] um mecanismo mais elaborado, que consiste em:



onde C_f é um centro activo livre no carvão, produzido pela libertação dos complexos C(O) à superfície.

Para a reacção catalítica, o mecanismo de decomposição do N₂O não é alterado pela presença de catalisador. O papel do catalisador parece ser diminuir a temperatura de decomposição, sem mudar a distribuição dos produtos gasosos [5, 19, 163]. Este comportamento foi observado usando Ca e K suportados em carvão [5, 160, 162, 163]. O catalisador quimissorve dissociativamente o N₂O aumentando o número de complexos de oxigénio menos estáveis à superfície, que se decompõem dando origem a CO₂ e a centros livres. A presença do catalisador parece favorecer a produção desses complexos de oxigénio à superfície, aumentando assim a decomposição de N₂O [5, 128, 160, 163, 164].

Zhu *et al.* [164] propõem também um mecanismo semelhante ao anterior, para a reacção catalítica, mas em que o papel do catalisador parece ser promover a transferência de oxigénio do N₂O para o carvão:



onde M é um centro activo do catalisador.

As duas primeiras equações representam a quimissorção dissociativa do N_2O no catalisador. Após a quimissorção, o oxigénio presente na superfície do metal é transferido para a superfície do carvão, formando complexos $C(O)$ que reagem com átomos de oxigénio presentes na superfície do metal, dando origem a CO_2 .

A decomposição de N_2O nos centros activos dos catalisadores parece dever-se à doação de carga do catalisador para os electrões não-ligantes do N_2O , desestabilizando a ligação N-O e provocando a quebra de ligação [5]. As superfícies metálicas, os óxidos com propriedades de doação de carga local e os iões isolados de metais de transição com mais que uma valência, podem ser centros activos [5, 164]. Para os catalisadores com menor electronegatividade, a quimissorção dissociativa do gás (sendo ele N_2O , NO ou O_2) ocorre mais rapidamente [164].

Outro papel do catalisador é promover a formação dos complexos $C(O)$ à superfície do carvão, pois é necessária a existência de maior grupo de átomos de oxigénio nos centros activos do carvão para quebrar as ligações C-C das proximidades [19, 164]. Um catalisador com uma forte capacidade de transferência de oxigénio para o carvão pode também acelerar a libertação dos complexos $C(O)$. Estes poderão aceitar mais oxigénio do metal oxidado, dando origem a CO_2 [164].

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos para a decomposição de N_2O , usando carvão sem catalisador e impregnado com vários catalisadores metálicos e as respectivas misturas binárias. Realizaram-se ensaios de adsorção e termogravimetria, obtendo-se as energias de activação e as ordens de reacção. Foram efectuados ensaios de conversão do N_2O a temperatura programada, bem como ensaios de raios X para os sistemas catalíticos e misturas binárias mais activas. Comparou-se ainda o comportamento do carvão comercial com o carvão obtido a partir de resíduos, na adsorção a várias temperaturas e conversão de N_2O a temperatura programada.

5.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Realizaram-se ensaios de adsorção com o carvão impregnado com 4%Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e V, numa gama de temperaturas entre 20°C e 100°C. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 5.1 (valores no Anexo C, Tabela C.18).

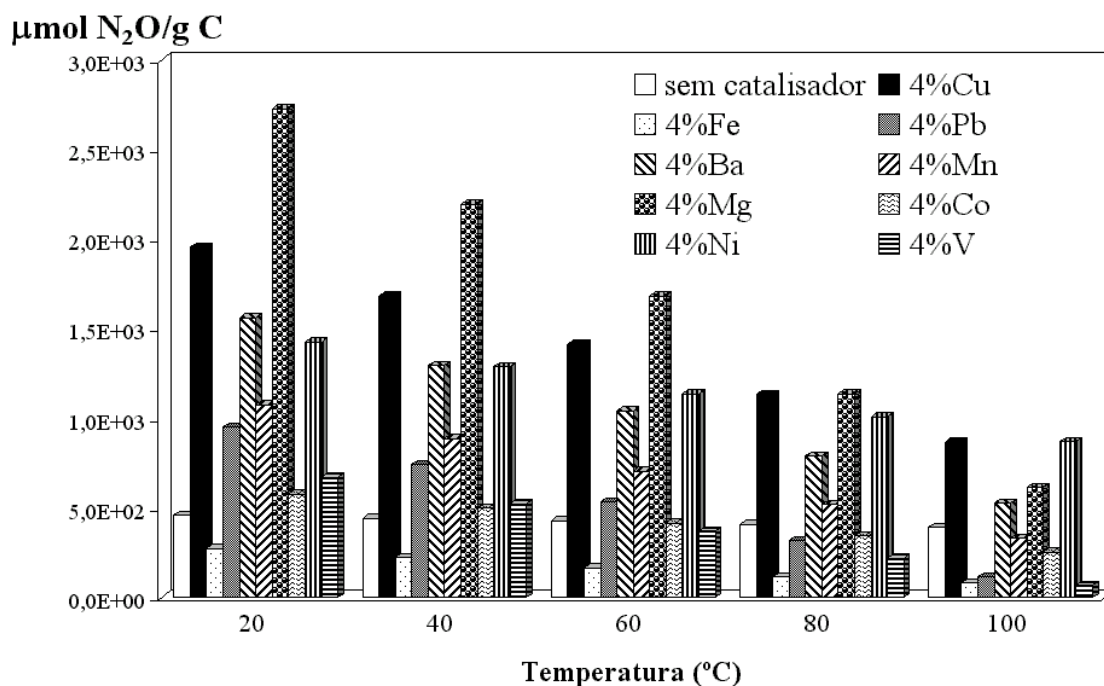


Figura 5.1. - Adsorção de N₂O (mistura de 0.5% em Argon) para vários sistemas catalíticos e não catalítico, a diferentes temperaturas.

Verifica-se que a presença de um metal (óxido) aumenta a capacidade de adsorção, com excepção da amostra impregnada com Fe. Este aumento depende do tipo de metal. A capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura. Não existe correlação entre a capacidade de adsorção e a dispersão (Capítulo 3), como se observou também para a adsorção de NO. Seria de esperar que as amostras impregnadas com Ba, V e Fe exibissem maior capacidade de adsorção, contudo os melhores aditivos para a adsorção de N₂O são o Mg, o Cu, Ba e Ni.

Fizeram-se ainda ensaios de adsorção a 20°C com as misturas binárias, verificando-se a inexistência de efeitos sinérgicos, ou seja, a capacidade de adsorção da mistura é a soma das capacidades de adsorção dos catalisadores individuais que a compõem (valores no Anexo C, Tabela C.19).

5.3. ESTUDOS CINÉTICOS

Realizaram-se ensaios termogravimétricos com o carvão comercial sem catalisador e impregnado com vários metais e respectivas misturas binárias, usando N_2O , com o objectivo de determinar os parâmetros de Arrhenius. As ordens de reacção foram obtidas fazendo variar a pressão de N_2O a 300°C e a 500°C.

5.3.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS

Efectuaram-se ensaios termogravimétricos isotérmicos, usando carvão sem catalisador e impregnado com 4% Ba, Co, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Pb e V. As Figuras 5.2. e 5.3. apresentam as curvas de variação de peso (W) normalizado pela massa de carvão após o tratamento (W_0), ao longo do tempo, a várias temperaturas, para a reacção não catalítica e catalisada por Co, respectivamente.

A Figura 5.2 mostra que a velocidade da reacção não catalítica é constante até à conversão quase total do carvão, sugerindo que há actividade catalítica devido à presença de minerais no carvão (1%), tal como foi observado para a reacção com NO. A reacção é de ordem zero relativamente ao carvão.

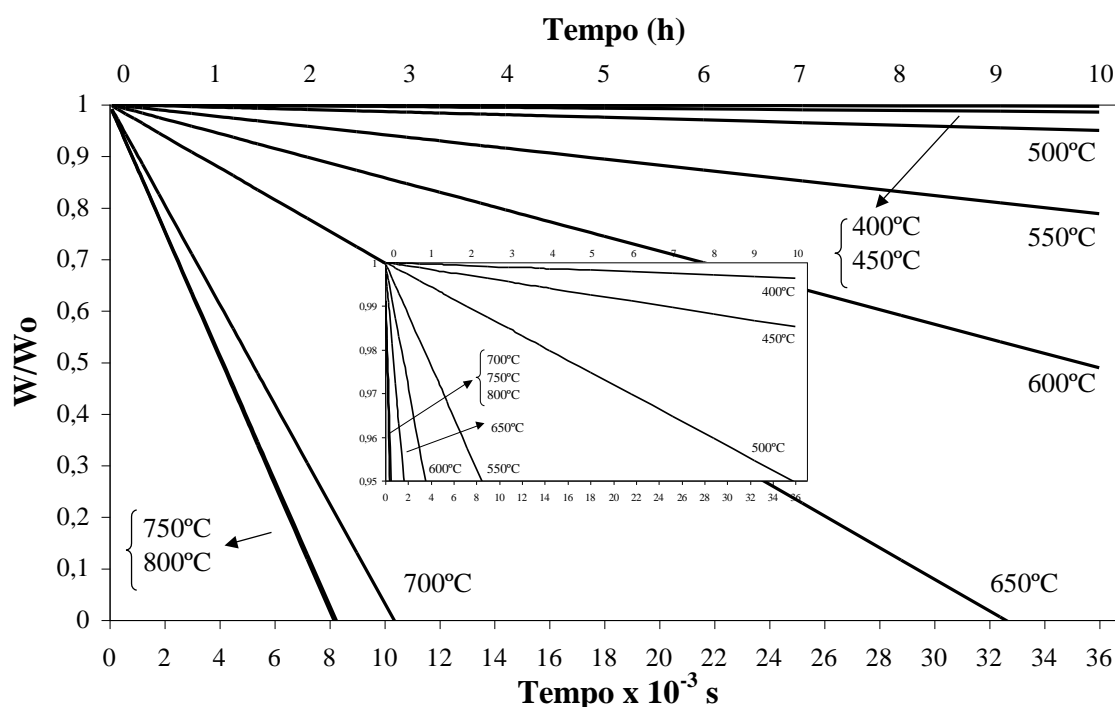


Figura 5.2. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando a mistura Argon+0.5% N_2O .

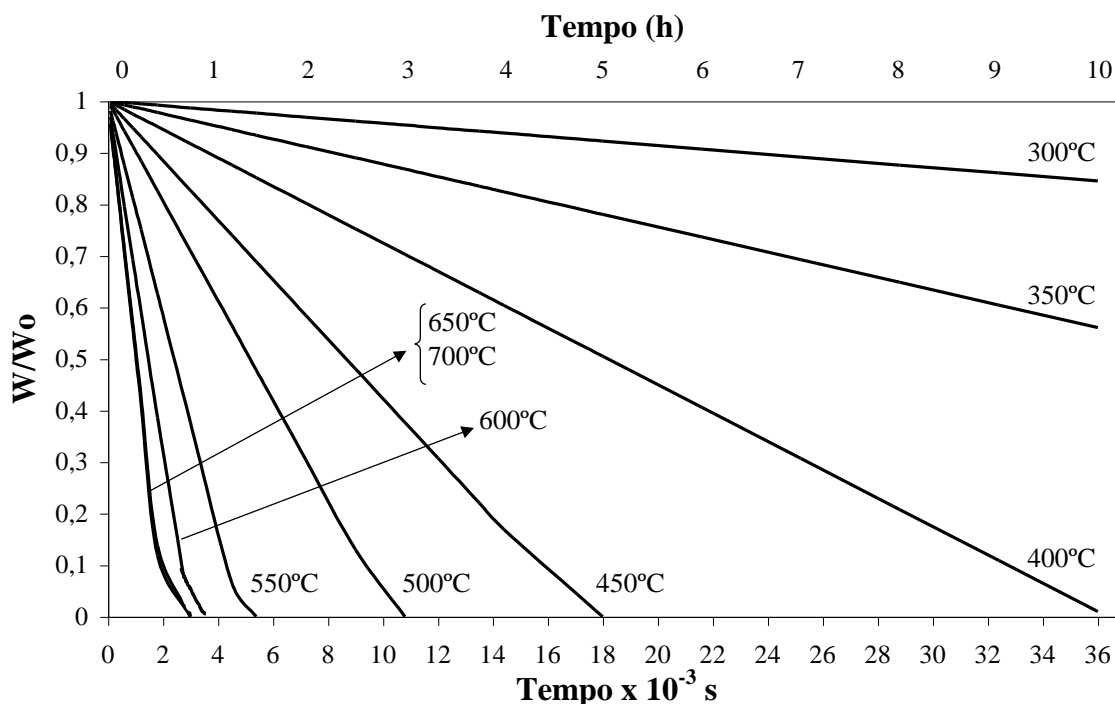


Figura 5.3. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% Co, usando a mistura Argon+0.5% N₂O.

A Figura 5.3 mostra que para a reacção catalisada por Co, a velocidade é constante até 90% de conversão. Para conversões superiores, há uma diminuição da actividade catalítica, sugerindo que a interacção catalisador/carvão foi reduzida. O aumento do tamanho das partículas de catalisador com a temperatura e com o tempo (sinterização) diminuem a interacção deste com o carvão, desfavorecendo as reacções de oxidação/redução. Uma vez que se observa velocidade constante até cerca de 90% de conversão, a reacção é de ordem zero relativamente ao carvão.

Para os outros sistemas catalíticos, observaram-se comportamentos semelhantes, independentemente dos catalisadores e misturas estudados. Estes resultados encontram-se no Anexo D, Figuras D.14 a D.26. Verifica-se que a partir de cerca 700°C existem limitações difusionais externas à transferência de massa, pois as curvas são praticamente coincidentes.

As Figuras 5.4 e 5.13 representam os gráficos de Arrhenius obtidos para as reacções não catalítica e catalisadas pelos vários catalisadores estudados. Os valores de velocidade inicial que deram origem a estas curvas encontram-se no Anexo C, Tabela C.20. No Anexo E, Figura E.3, encontra-se também um gráfico conjunto de todas estas curvas.

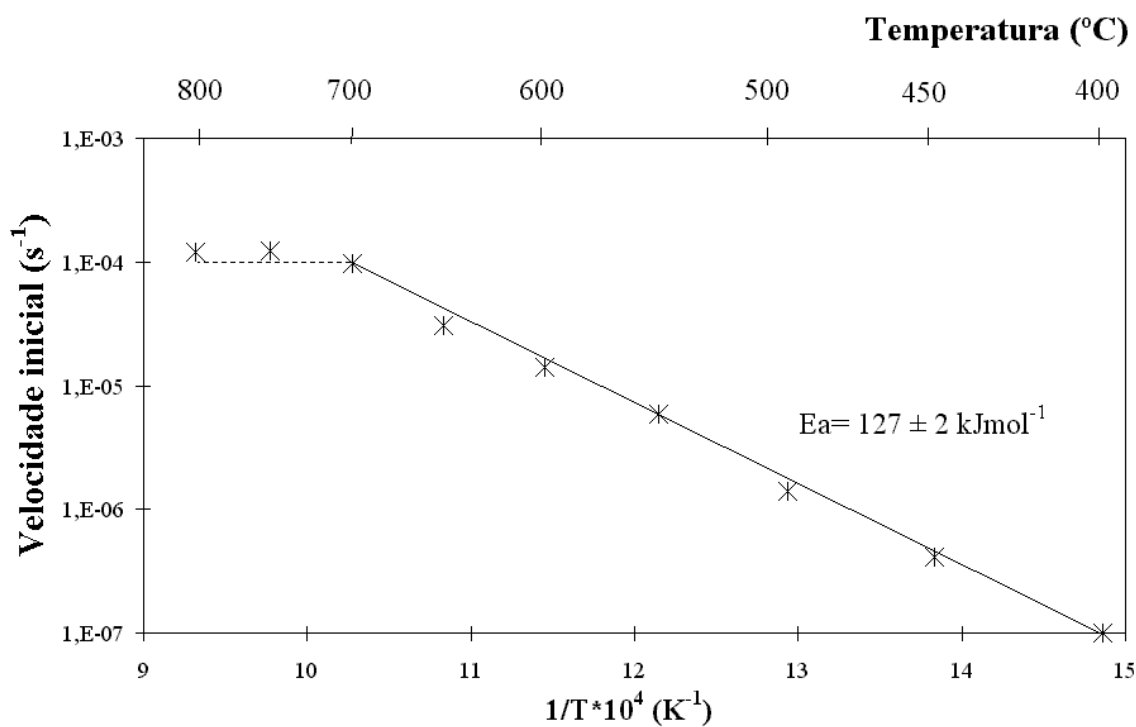


Figura 5.4. – Curva de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando a mistura Argon+0.5% N_2O .

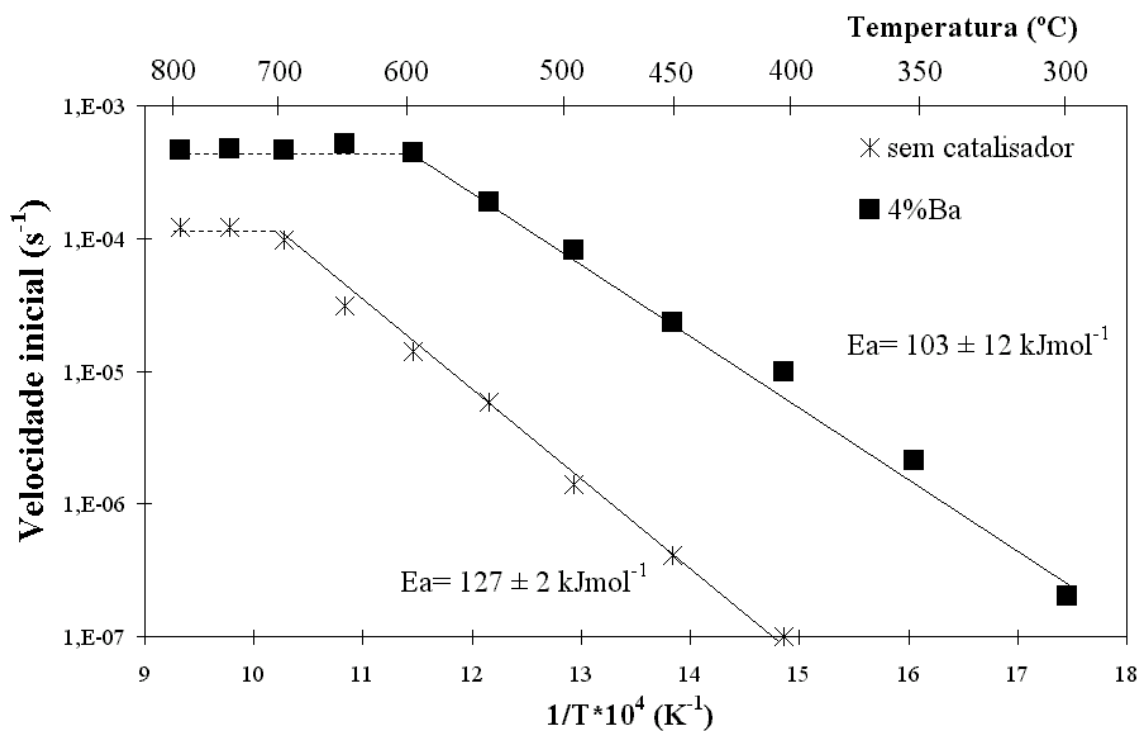


Figura 5.5. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ba, usando a mistura Argon+0.5% N_2O .

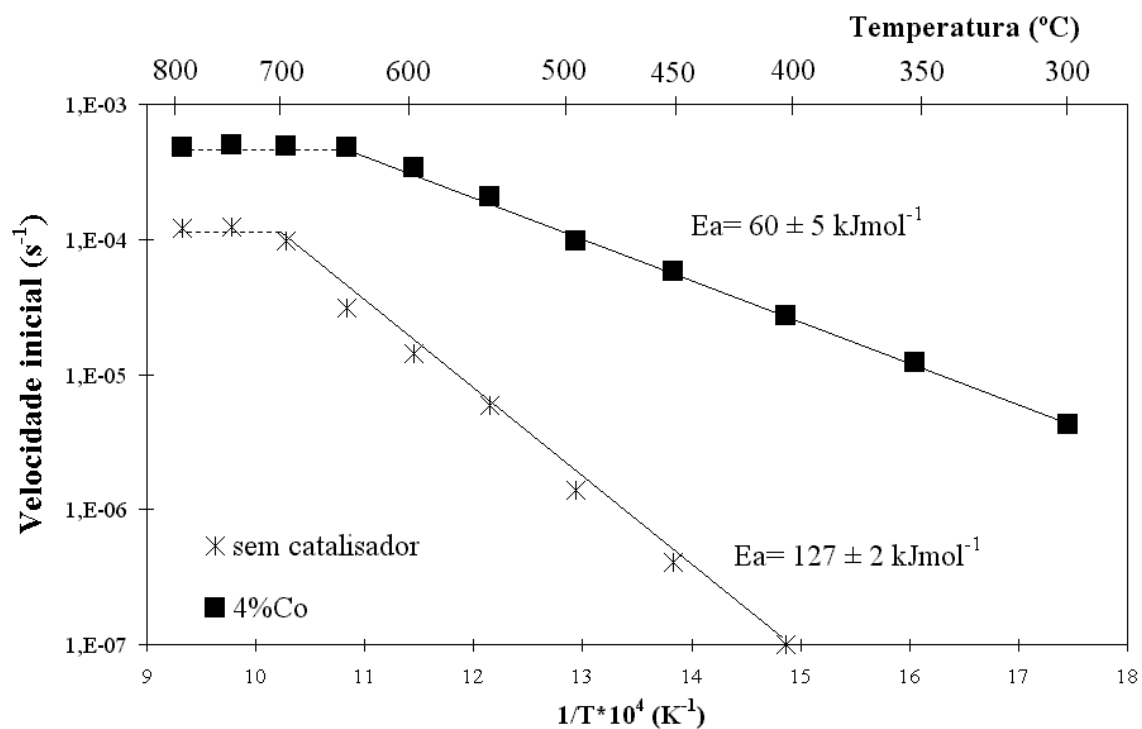


Figura 5.6. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4% Co, usando a mistura Argon+0.5% N₂O.

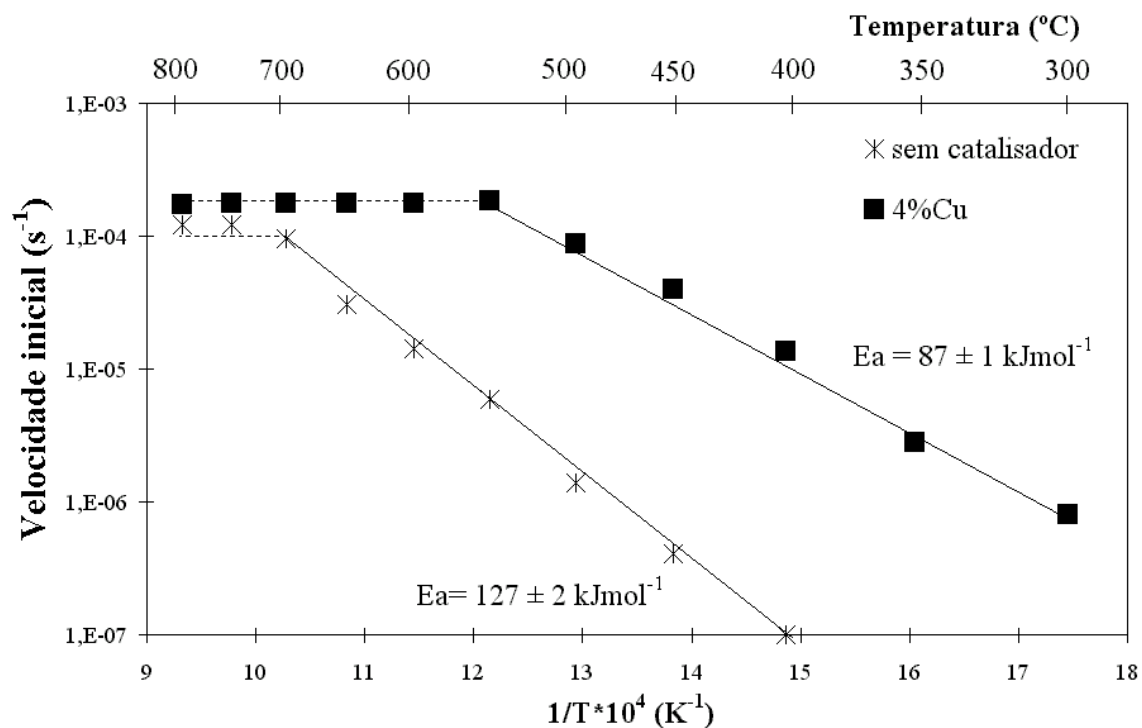


Figura 5.7. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4% Cu, usando a mistura Argon+0.5% N₂O.

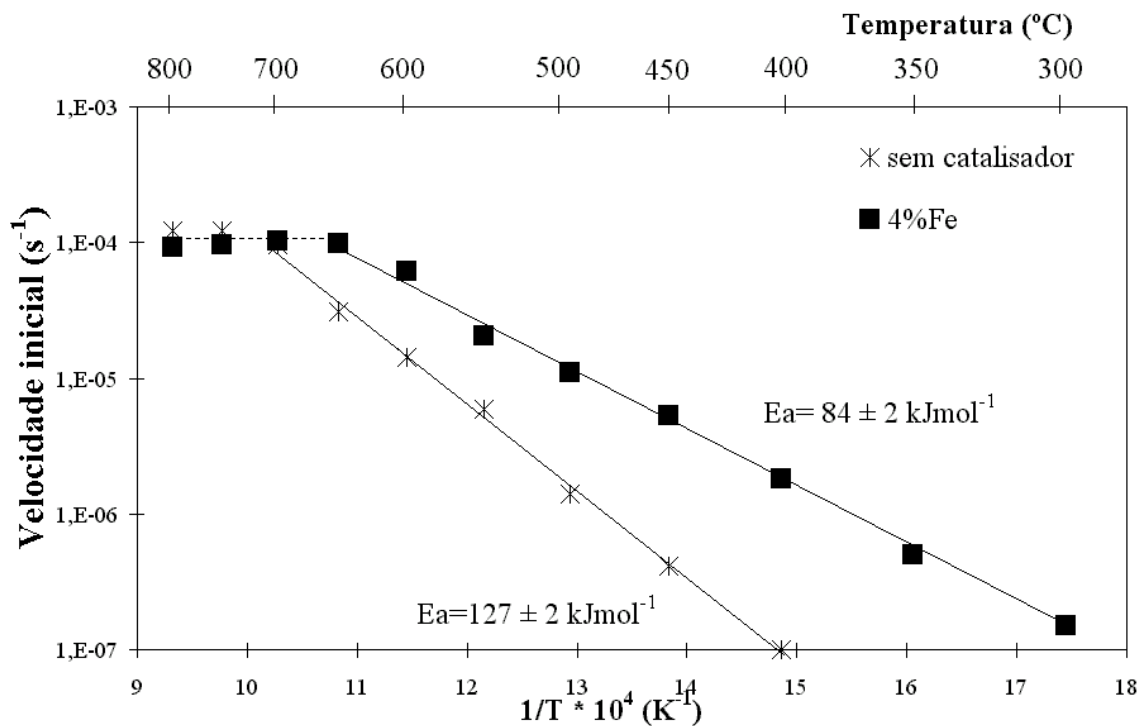


Figura 5.8. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Fe, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

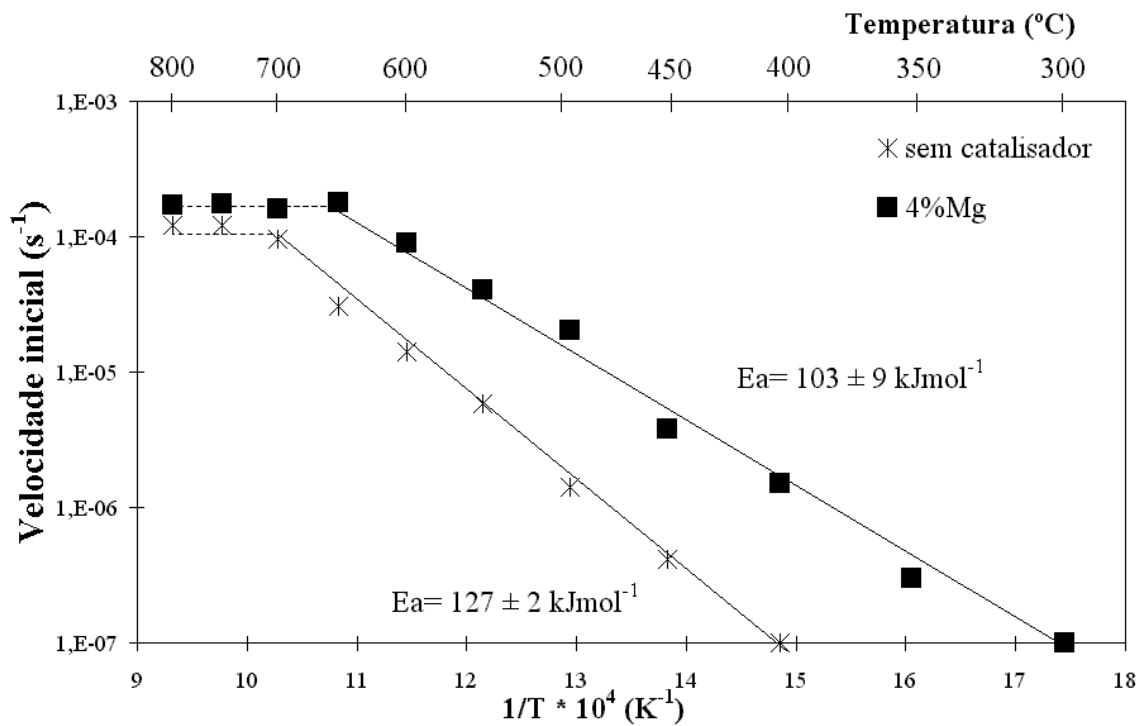


Figura 5.9. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Mg, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

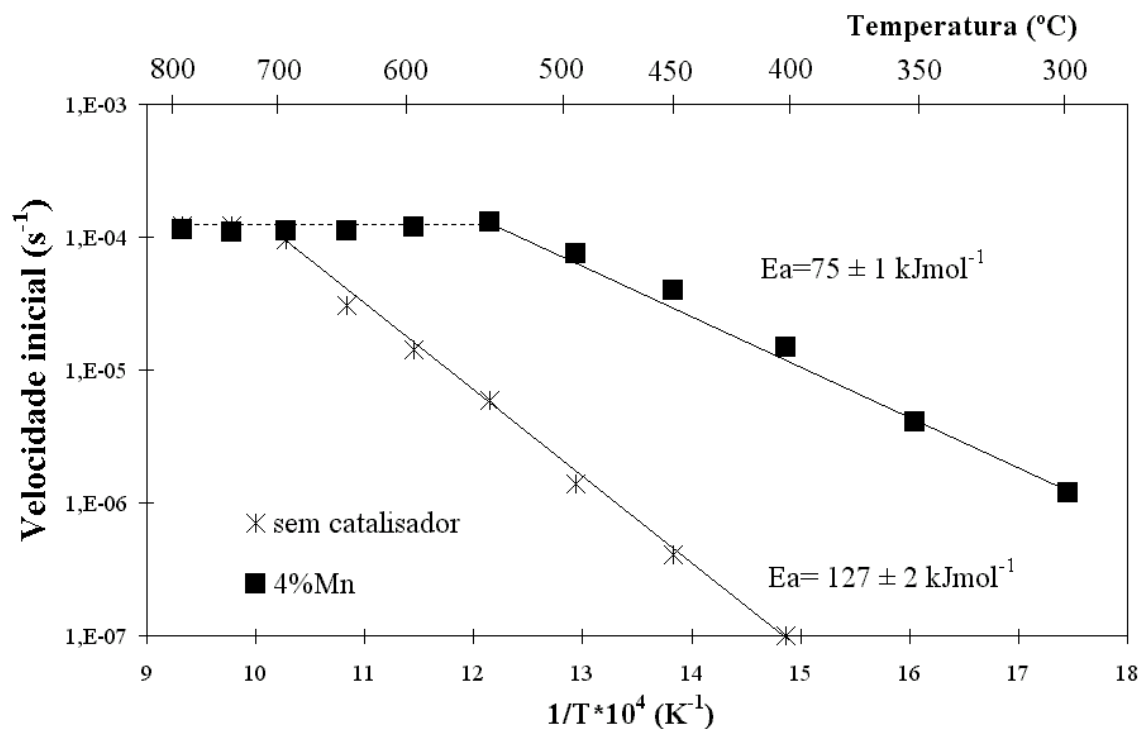


Figura 5.10. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Mn, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

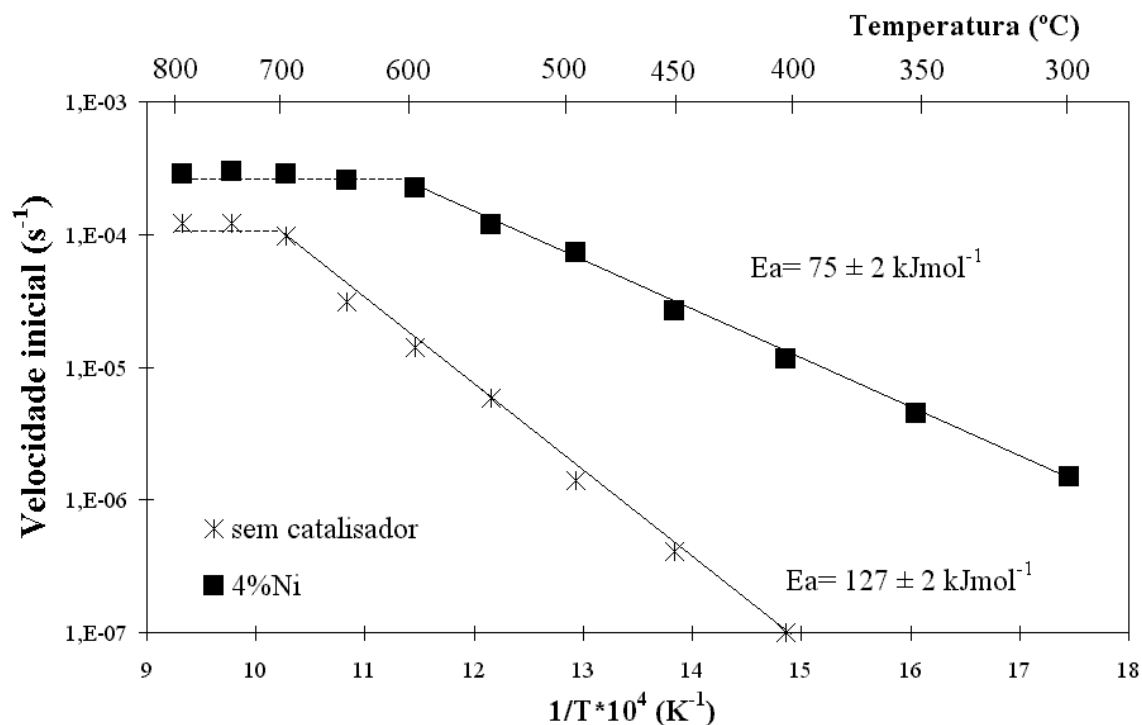


Figura 5.11. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ni, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

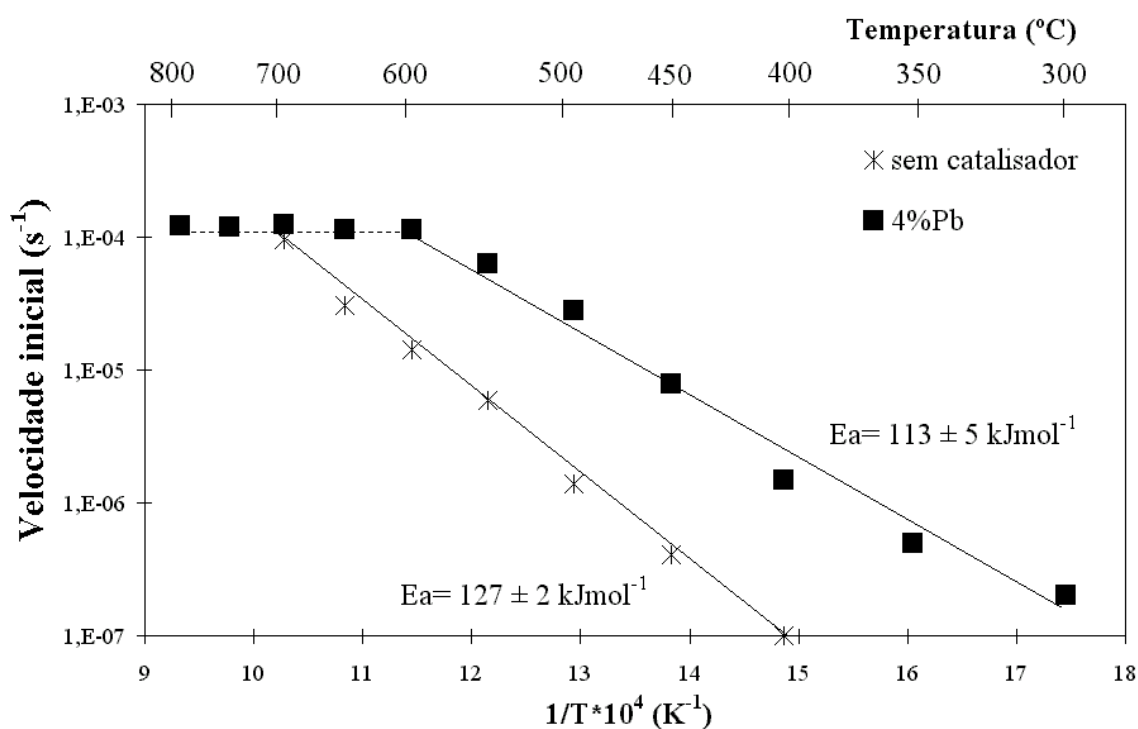


Figura 5.12. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

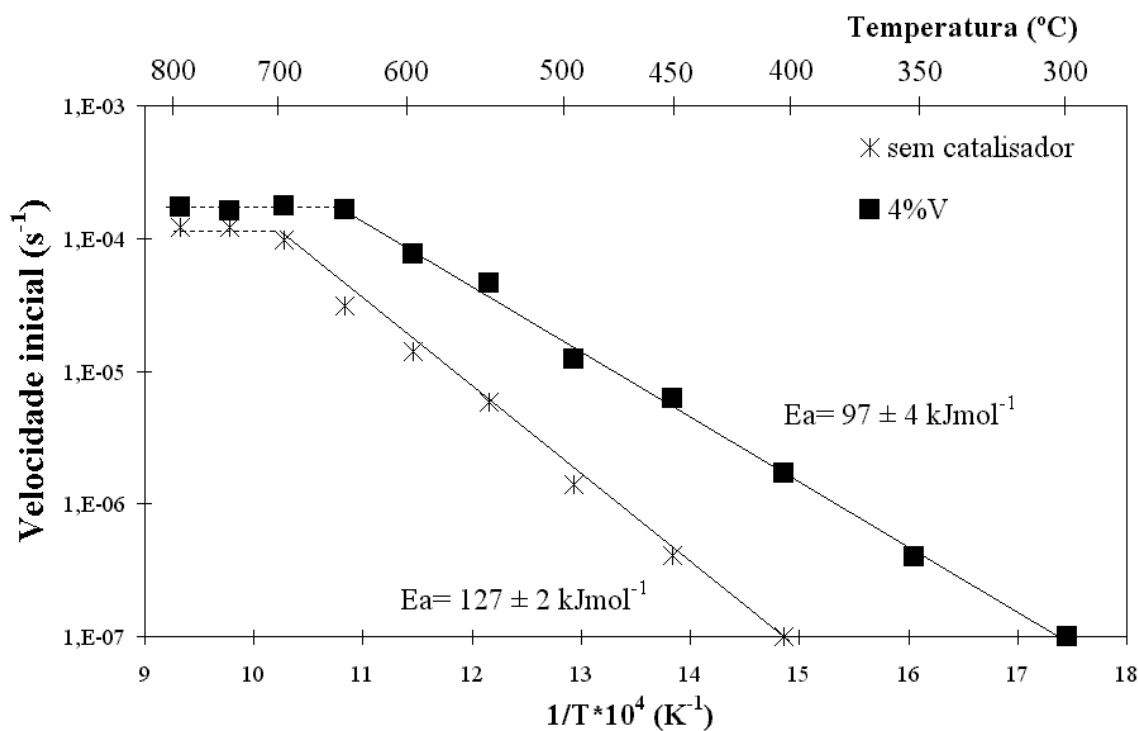


Figura 5.13. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4% V, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

As curvas de Arrhenius mostram a existência de limitações difusionais externas (550°C-800°C), pois a energia de activação é praticamente nula. Para os sistemas com Co, Cu, Mg, Ni, Ba e V observa-se que essas limitações ocorrem a valores de velocidade superiores aos da velocidade da reacção não catalítica em regime de controle difusional. Estes resultados sugerem que provavelmente devido a uma diminuição do tamanho das partículas de carvão de acordo com o modelo de “shrinking core”, diminuem também as resistências à transferência de massa externa.

Observa-se uma diminuição da energia de activação para os sistemas catalíticos, sendo esta mais acentuada no caso do Co, Ni e Cu, pois estes exibem maior actividade catalítica. Os efeitos catalíticos do Co e Cu na reacção C-N₂O já haviam sido observados por Zhu *et al.* [92, 164]. Os valores obtidos para as energias de activação aparentes são da mesma ordem de grandeza dos referidos na literatura [128, 160-163].

Realizaram-se ainda ensaios de conversão a 400°C e 650°C, com as misturas binárias, de modo a verificar a existência de efeitos sinérgicos (os valores de velocidade inicial obtidos encontram-se no Anexo C, Tabelas C.22 e C.23). Quase todas as misturas exibiram efeito sinérgico a 650°C, no entanto, a 400°C, a maioria das misturas apresentou uma velocidade inicial de gaseificação apenas semelhante à adição das velocidades iniciais dos catalisadores individuais. Exceptuam-se alguns casos em que existem efeitos sinérgicos bastante significativos para as misturas 4%Ba+4%Mn, 4%Ba+4%Pb, 4%Pb+4%Co, 4%Fe+4%Pb e 4%Ba+4%Fe.

As Figuras 5.14 a 5.18 apresentam as curvas de Arrhenius, para essas misturas binárias de catalisadores com maior actividade catalítica e respectivos sistemas monometálicos. No Anexo C, Tabela C.24, encontram-se os valores das velocidades iniciais de gaseificação. No Anexo E, Figura E.4, encontra-se um gráfico conjunto destas curvas.

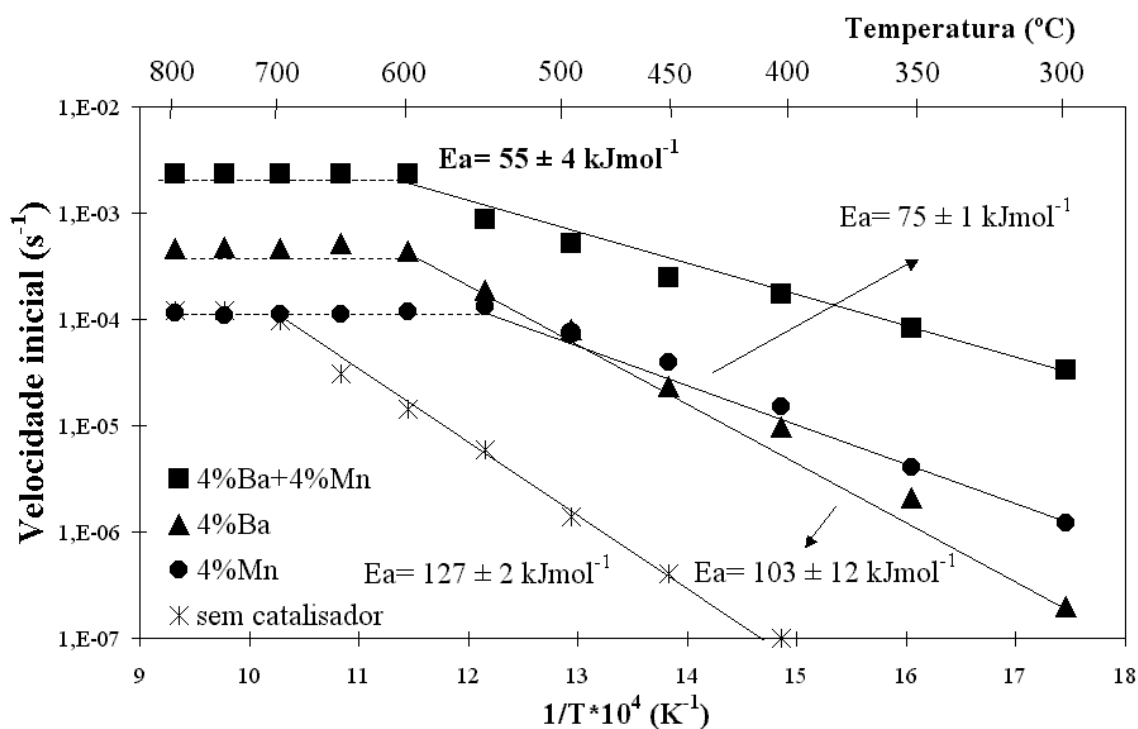


Figura 5.14. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Mn e sistemas com 4%Ba, 4%Mn e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

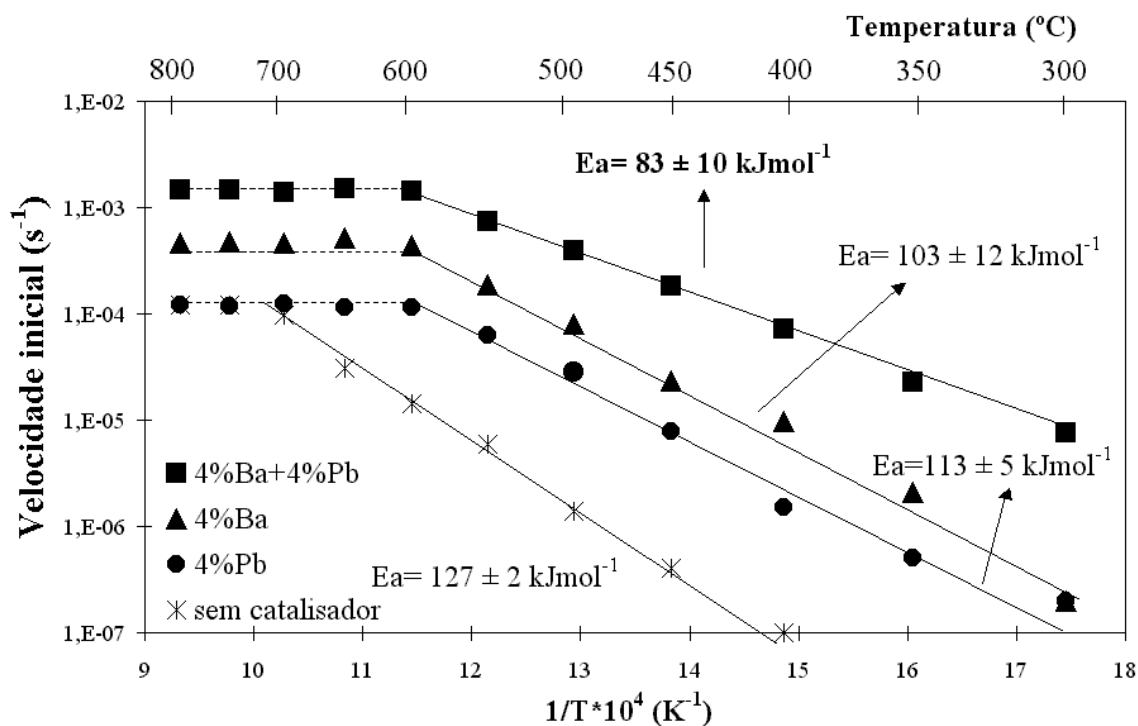


Figura 5.15. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Pb e sistemas com 4%Ba, 4%Pb e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

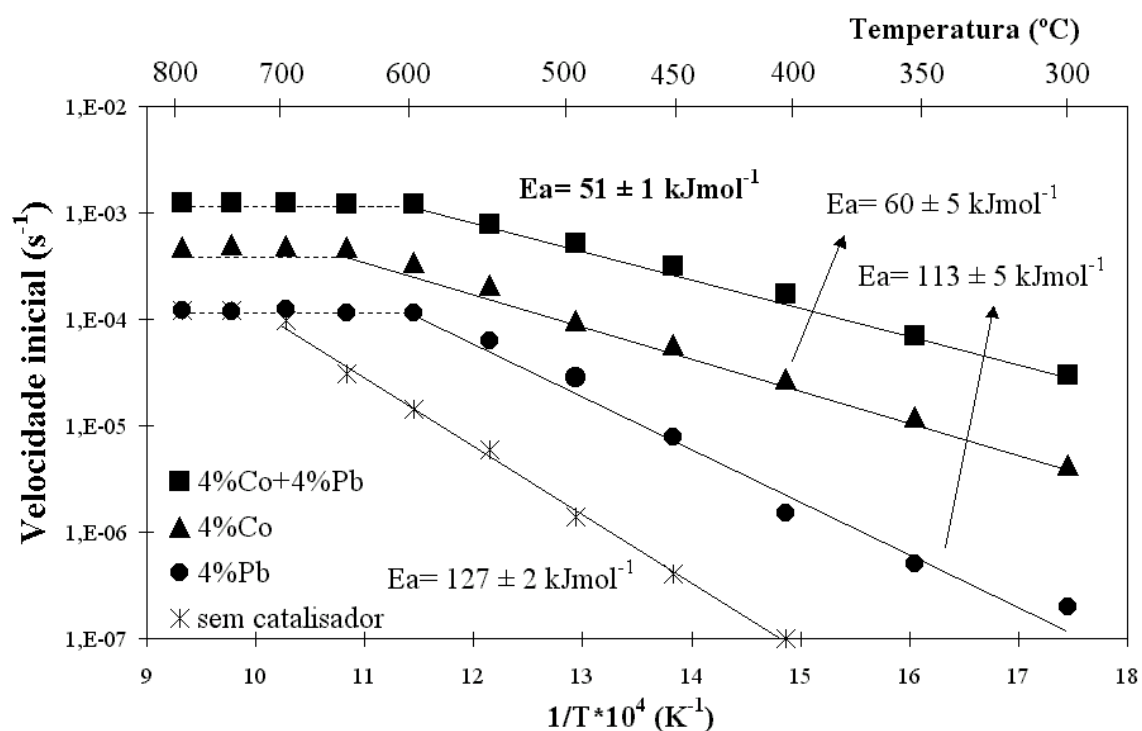


Figura 5.16. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Co+4%Pb e sistemas com 4%Co, 4%Pb e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

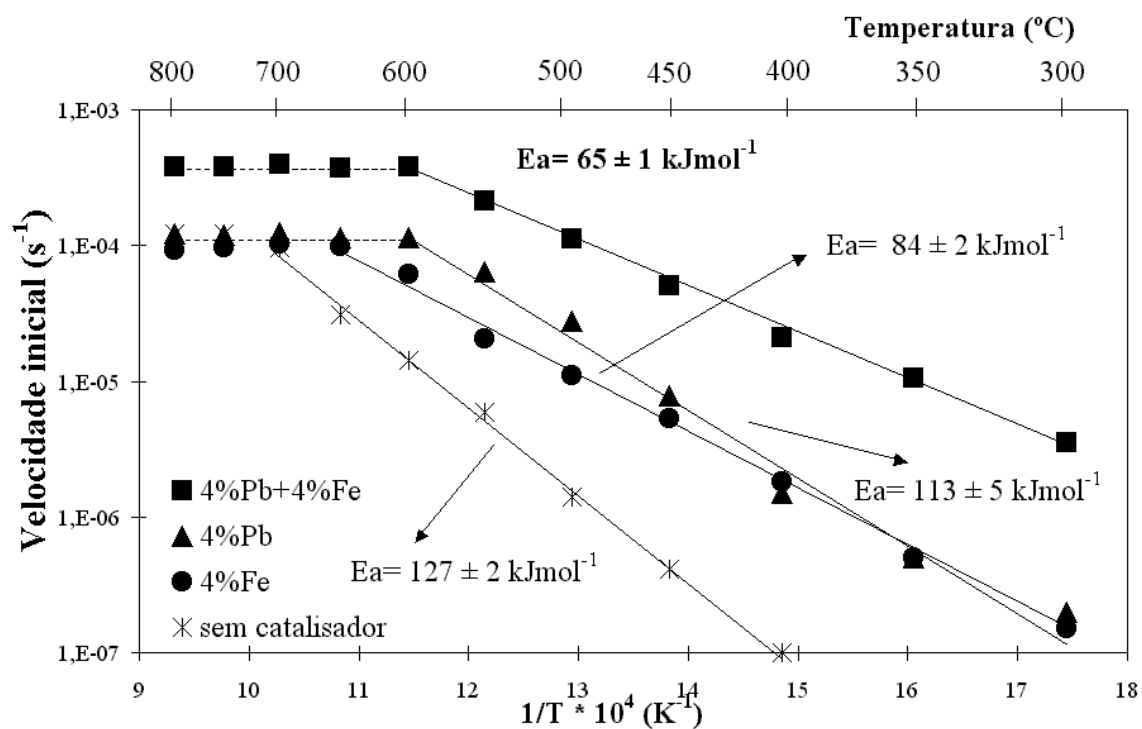


Figura 5.17. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Pb+4%Fe e sistemas com 4%Pb, 4%Fe e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

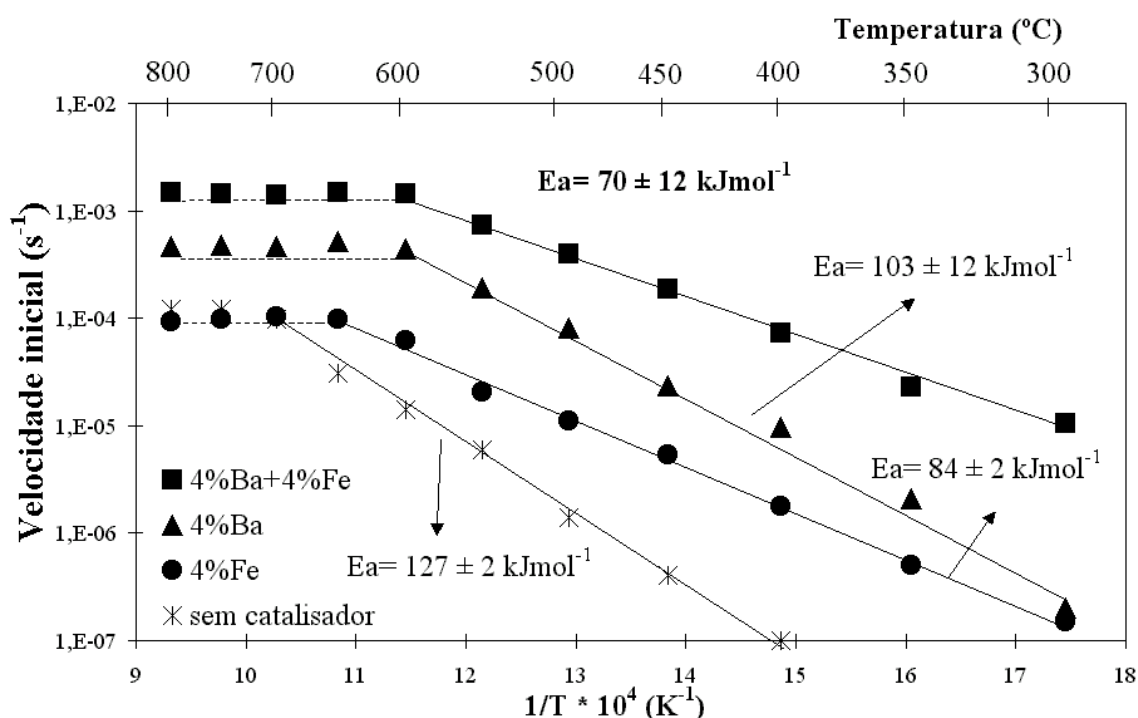


Figura 5.18. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Fe e sistemas com 4%Ba, 4%Fe e não catalítico, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

Verifica-se assim que as misturas exibem maior actividade catalítica que os catalisadores individuais.

As representações de Arrhenius mostram que para temperaturas superiores a 550°C-600°C, existem limitações difusionais externas à transferência de massa. Todos os catalisadores (excepto o Fe, Pb e Mn) e misturas binárias estudadas possuem patamares a diferentes valores de velocidade.

Os valores obtidos para as energias de activação aparentes são muito semelhantes aos obtidos para os sistemas catalíticos individuais, e mesmo inferiores a estes em alguns casos. Estes valores estão dentro da gama dos descritos na literatura para reacções com N₂O [128, 160-163].

5.3.2. ORDENS DE REACÇÃO RELATIVAMENTE AO N₂O

Determinaram-se as ordens de reacção a 300°C e a 500°C, para a reacção não catalítica e catalítica, variando estas entre 0 e 1 (Tabela C.28 do Anexo C).

Dandekar e Vannice obtiveram ordens de reacção que variaram entre 0 e 0.6 para a reacção C-N₂O catalisada por Cu [334]. Valores da mesma ordem de grandeza foram obtidos por Zhu e Lu [162, 163] e também por Rodriguez-Mirasol *et al.* [128, 160]. Segundo os últimos autores, o facto da ordem ser aproximadamente igual a zero, a baixa temperatura, é provavelmente devido a um efeito de saturação dos complexos de oxigénio na superfície do carvão. A ordem da reacção aumentou com o aumento de temperatura, conforme o observado pelos mesmos autores [128].

5.4. ENSAIOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS X *IN SITU*

Pretendeu-se identificar as fases presentes em condições reaccionais nos ensaios termogravimétricos e de reacção a temperatura programada.

As Figuras 5.19 a 5.32 apresentam os difractogramas obtidos a várias temperaturas, para os sistemas impregnados com um só catalisador bem como para as respectivas misturas binárias que exibiram os maiores efeitos sinérgicos.

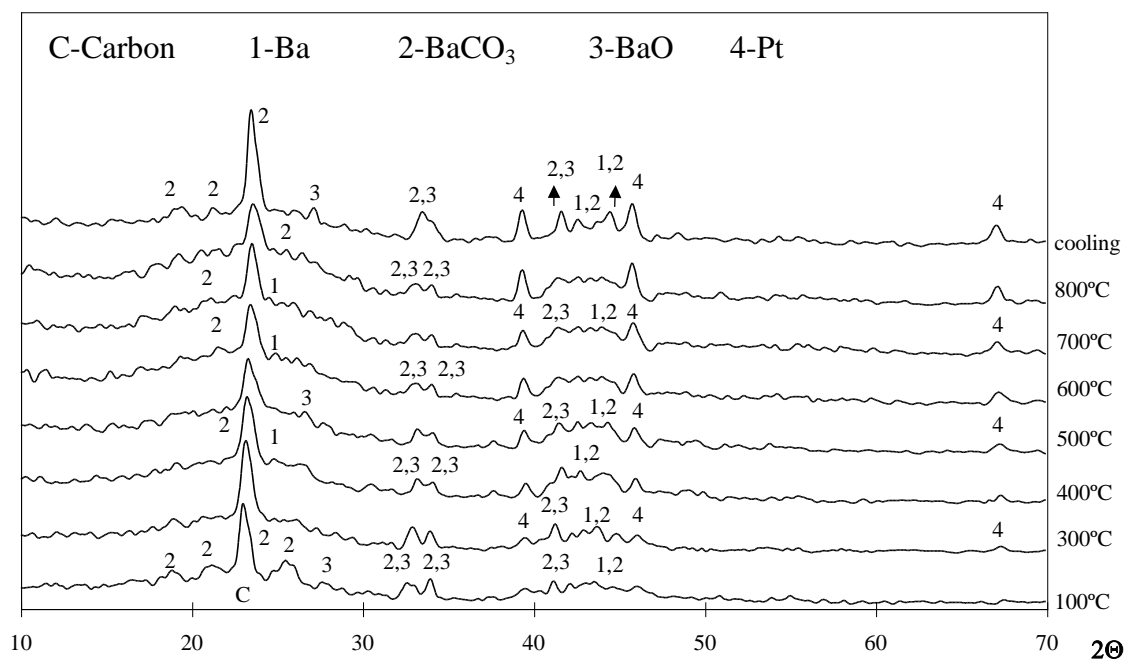


Figura 5.19. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Ba usando Argon+0.5%N₂O.

Para a amostra impregnada com 4%Ba (Figura 5.19) as fases presentes entre 100°C e 800°C e após arrefecimento da amostra, foram BaCO₃, BaO e Ba. Muitas das riscas características destas fases são quase coincidentes. Os picos tornam-se menos intensos para todas as fases à medida que a temperatura aumenta, o que sugere fusão do catalisador. O pico atribuído ao BaCO₃ (a $2\theta \approx 23^\circ$), torna-se mais intenso e mais estreito após o arrefecimento, o que sugere aumento de tamanho destas partículas. Alguns picos mostram desvios para valores de 2θ mais baixos à medida que a temperatura aumenta, o que revela uma expansão da rede cristalina. A sua presença pode dever-se à exposição do porta-amostras ao feixe de raios X quando o carvão se gaseifica e também às diferentes formas como se compactou a amostra no porta-amostras.

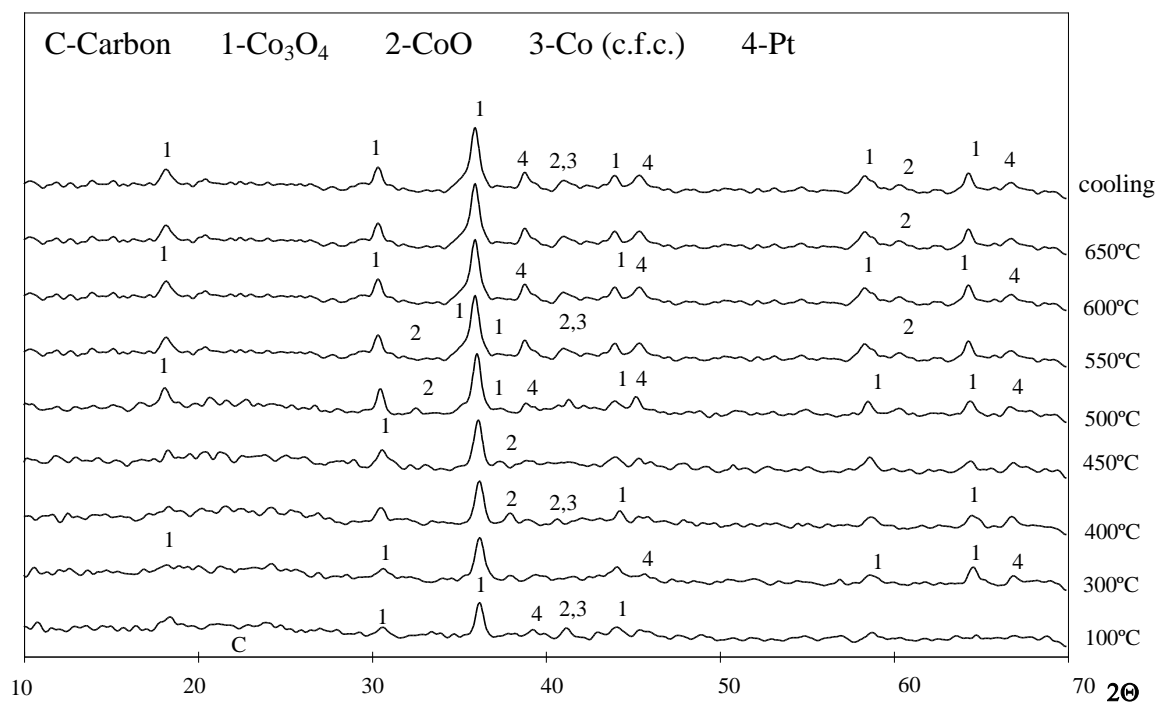


Figura 5.20. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Co usando Argon+0.5%N₂O.

O difractograma 5.20 mostra a presença de Co₃O₄, CoO e Co em toda a gama de temperaturas (100°C-800°C) e após arrefecimento da amostra. Verifica-se um estreitamento dos picos de Co₃O₄ à medida que a temperatura aumenta, o que indica um aumento do tamanho das partículas. Em contraste, os picos de CoO e Co alargam-se, sugerindo uma diminuição do tamanho das partículas.

Na Figura 5.21 observa-se a presença de CuO e Cu em toda a gama de temperaturas e após arrefecimento da amostra. Os picos em geral são altos e estreitos, indicando partículas grandes.

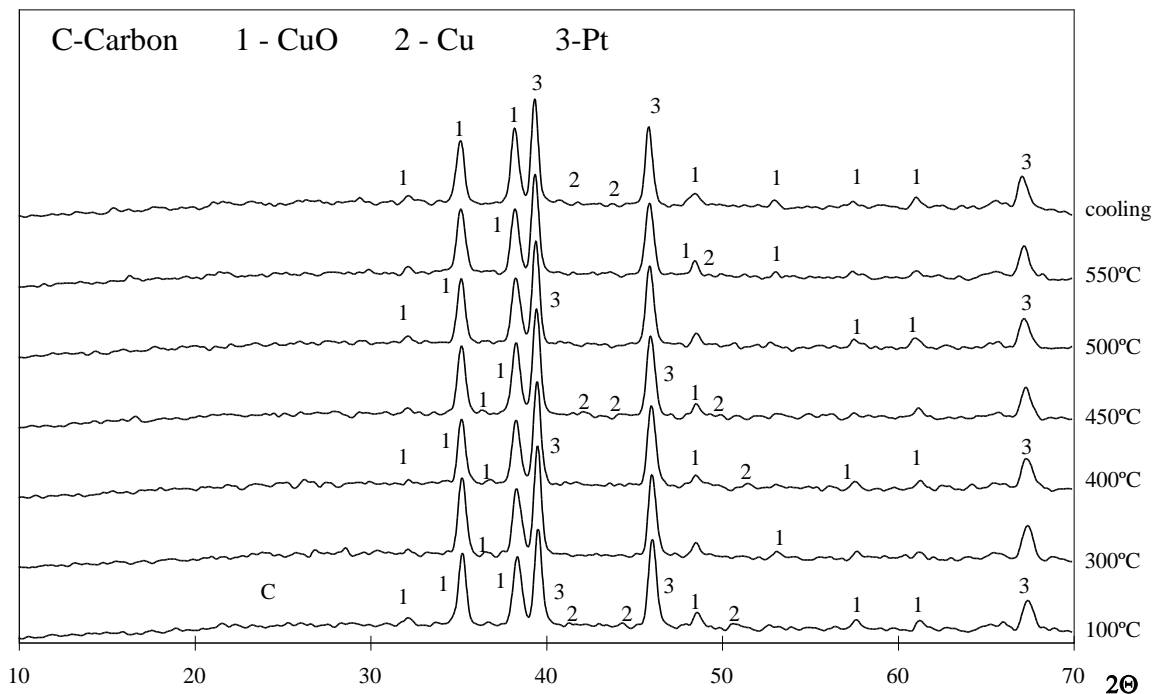


Figura 5.21. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Cu usando Argon+0.5% N₂O.

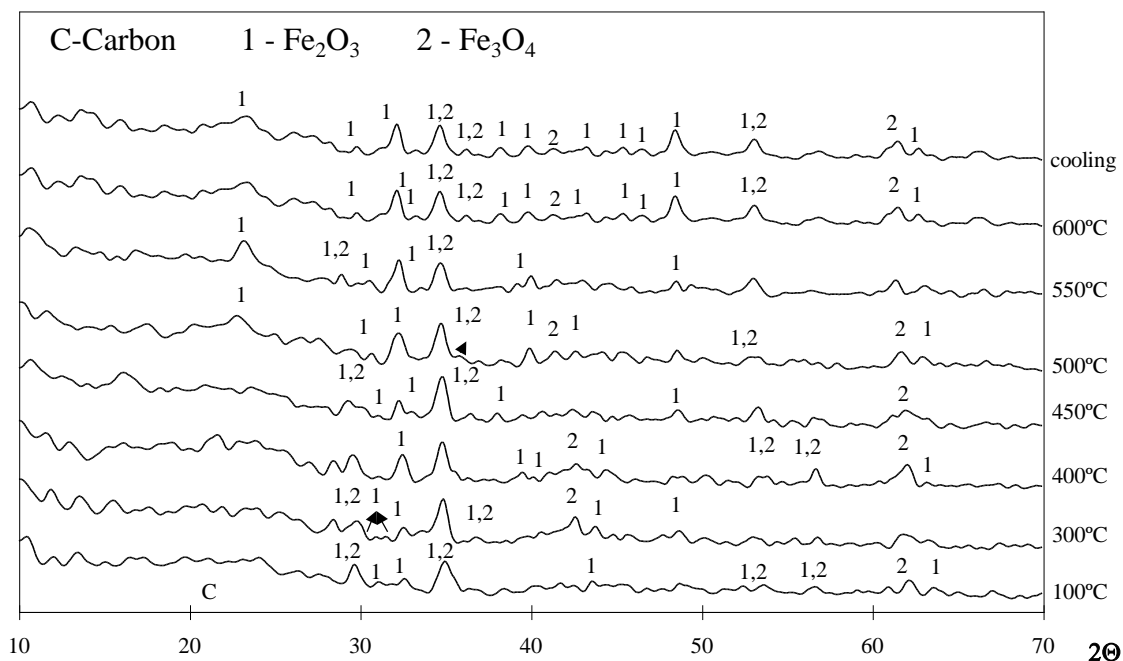


Figura 5.22. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Fe usando Argon+0.5% N₂O.

Na Figura 5.22 apresenta-se a identificação das fases presentes a várias temperaturas para a amostra impregnada com 4%Fe. Verifica-se a presença simultânea de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Os picos são em geral pequenos e pouco definidos, confundindo-se com o “ruído de fundo”, tornando a identificação complicada. A 500°C torna-se mais evidente um pico referente ao Fe_2O_3 ($2\theta \approx 22^\circ$), que persiste até ao arrefecimento da amostra.

Na Figura 5.23, a maioria dos picos pode ser devida a MgO ou MgCO_3 , pois as riscas características destes compostos sobrepõem-se na maioria dos casos, sendo difícil a identificação. Verifica-se no entanto que, à medida que a temperatura aumenta, os picos tornam-se menos intensos para os dois óxidos, sugerindo fusão das fases deste catalisador.

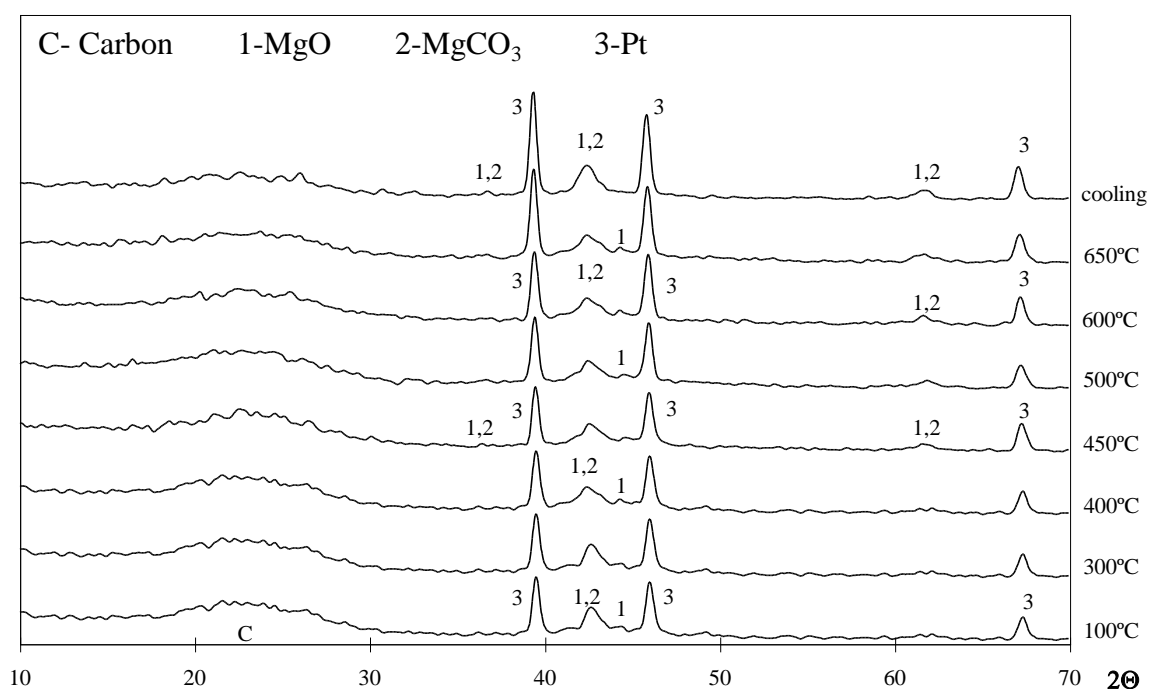


Figura 5.23. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Mg usando Argon+0.5% N_2O .

Na Figura 5.24 verifica-se a coexistência de duas fases em toda a gama de temperaturas, embora Mn_3O_4 esteja melhor identificado que MnO_2 , por se verificar a existência de mais picos característicos. A forma dos picos sofre ligeiras alterações com o aumento de temperatura, tornando-se mais estreitos, revelando sinterização. A intensidade dos mesmos aumenta após o arrefecimento da amostra.

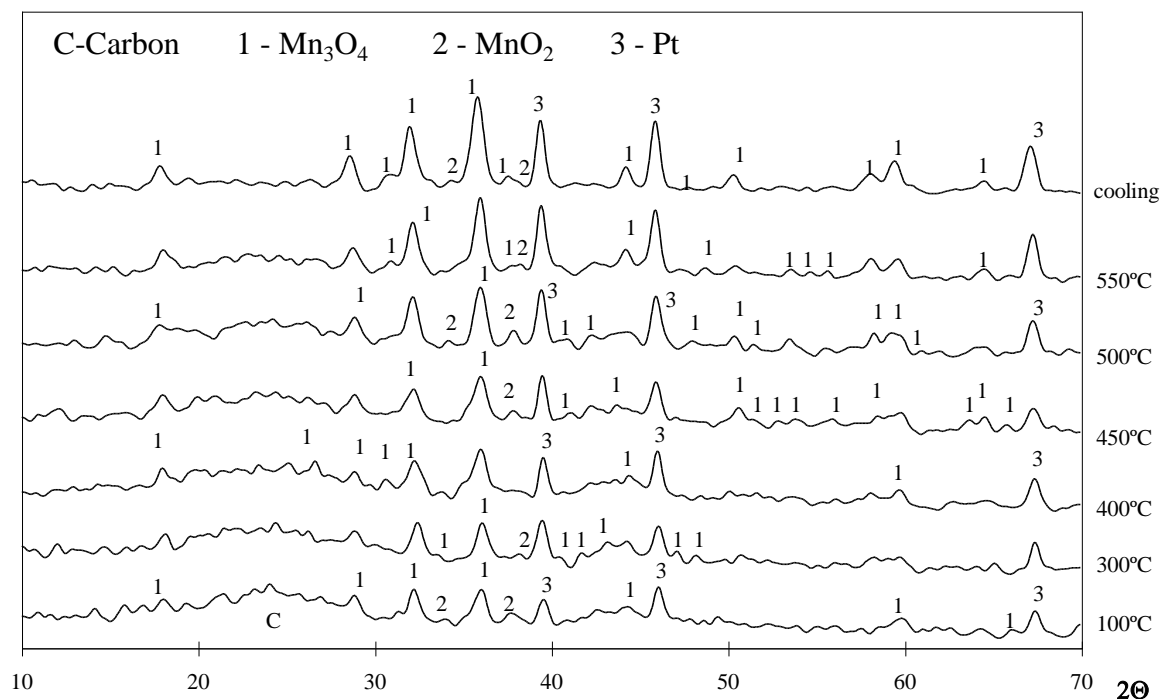


Figura 5.24. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Mn usando Argon+0.5% N₂O.

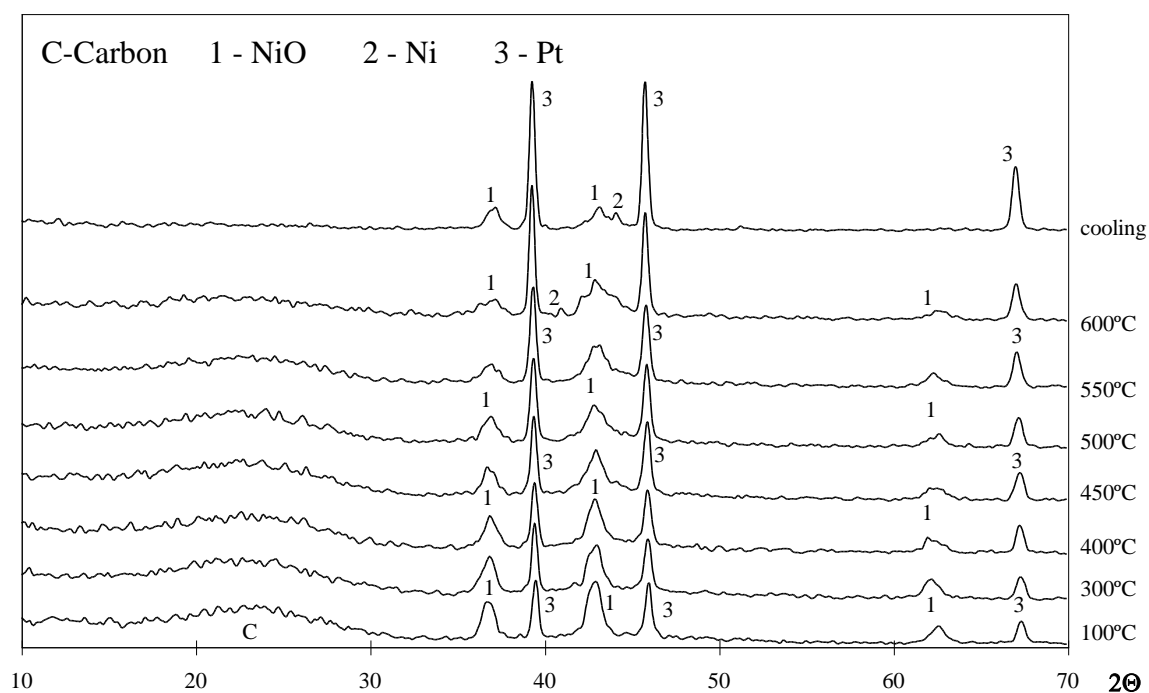


Figura 5.25. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% Ni usando Argon+0.5% N₂O.

Na Figura 5.25 verifica-se a existência apenas de NiO até 550°C. A 600°C aparece um pequeno pico correspondente a Ni metálico ($2\theta \approx 41^\circ$). No entanto, com o aumento de

temperatura, os picos tornando-se menos intensos para o NiO sugerindo fusão deste óxido. À temperatura ambiente surge um novo pico de Ni ($2\theta \approx 44^\circ$).

A Figura 5.26 mostra o difractograma obtido para a amostra impregnada com 4%Pb. Verifica-se que ambas as fases (Pb_3O_4 e PbO) coexistem em toda a gama de temperaturas. Os picos de Pb_3O_4 são estreitos, sugerindo a presença de cristalites grandes, enquanto que os de PbO são largos, sugerindo partículas mais pequenas. De 100°C a 550°C , os picos de PbO são muito pouco intensos e pouco resolvidos, quase se confundindo com o “ruído de fundo”. A 600°C a resolução destes picos aumenta. Com a subida de temperatura, os picos de Pb_3O_4 ficam mais estreitos o que sugere um aumento do tamanho das partículas.

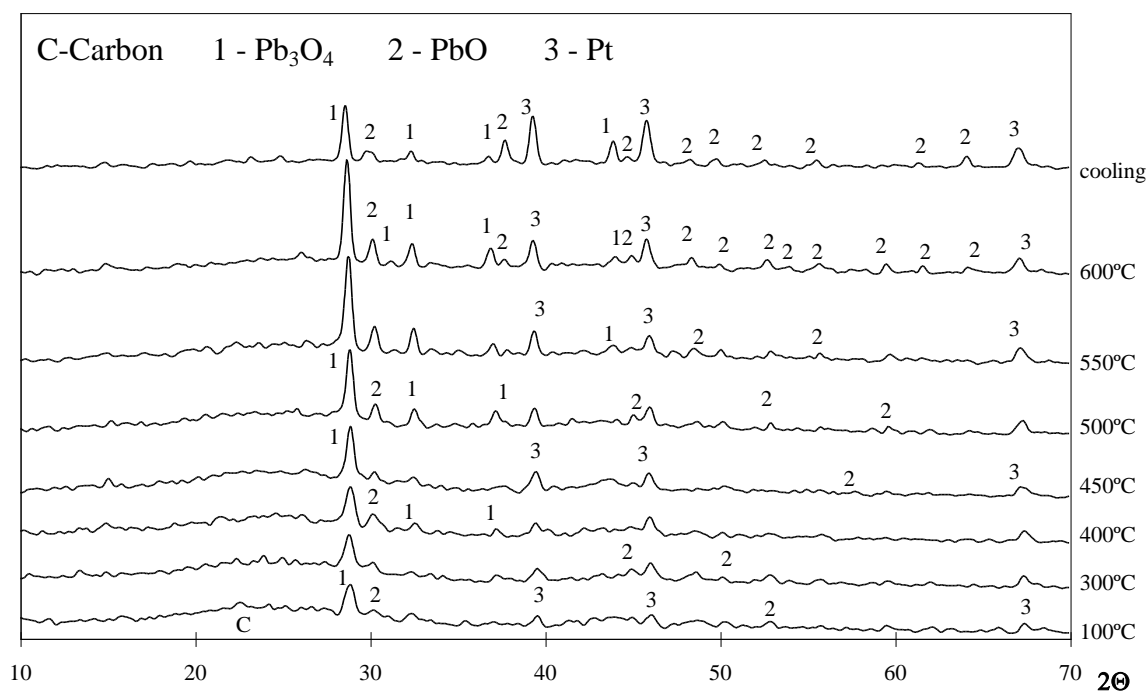


Figura 5.26. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Pb usando Argon+0.5% N_2O .

A Figura 5.27 referente à amostra com 4%V, mostra que os picos de V_2O_5 são largos sugerindo partículas pequenas, enquanto que os de V_6O_{13} são mais estreitos. Ambas as fases possuem picos em geral pouco intensos. O V_6O_{13} surge a 500°C , continuando até ao arrefecimento da amostra. Em contrapartida o V_2O_5 está presente em toda a gama de temperaturas estudada (100°C - 600°C).

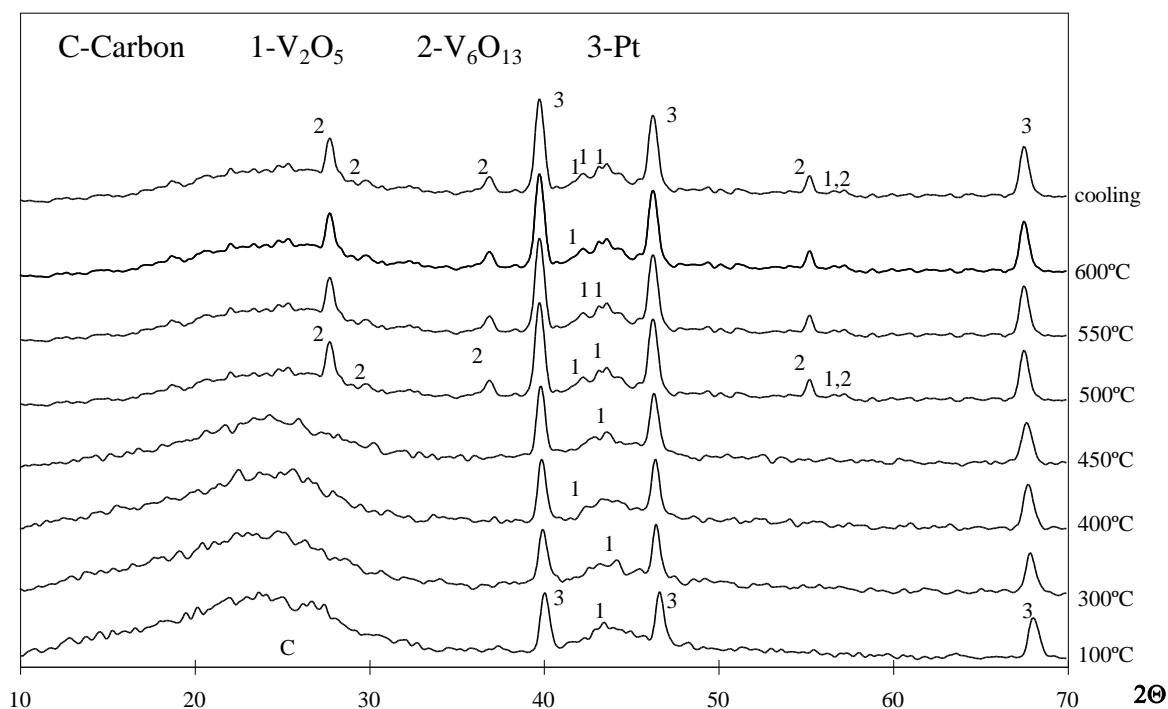


Figura 5.27. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% V usando Argon+0.5% N₂O.

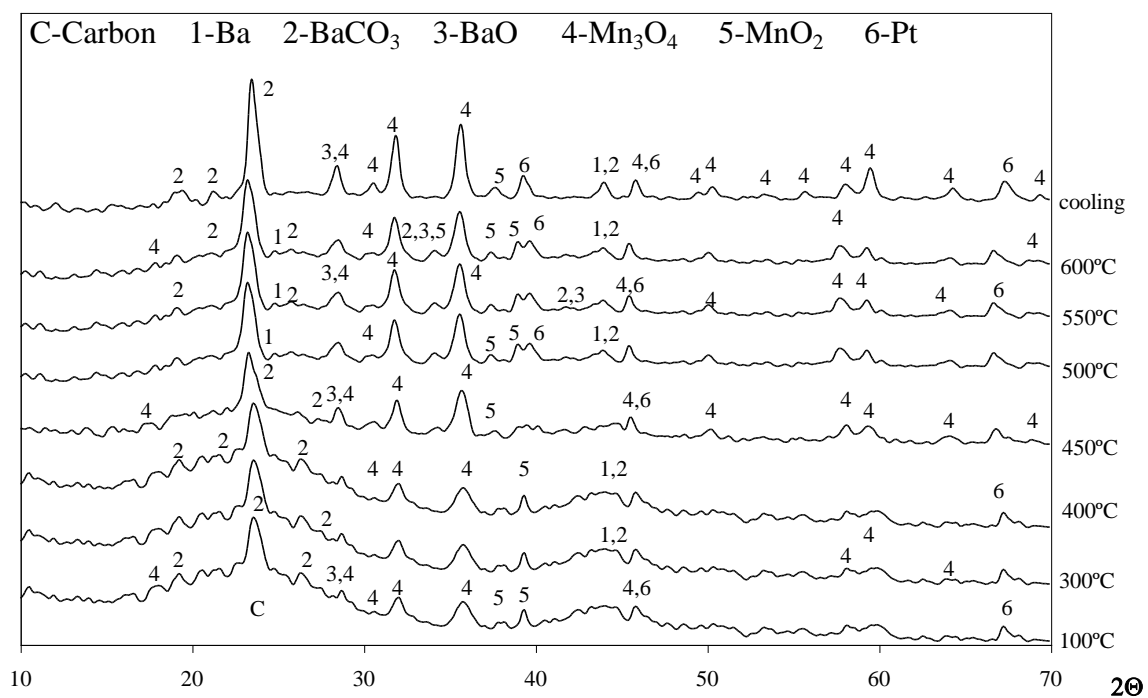


Figura 5.28. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4% Ba+4% Mn usando Argon+0.5% N₂O.

Para a mistura 4%Ba+4%Mn (Figura 5.28) verifica-se a existência de uma mistura das fases detectadas nas amostras monometálicas. Com o aumento da temperatura parece haver um ligeiro estreitamento dos picos. Em virtude da quantidade de fases presentes o problema das riscas sobrepostas acentua-se em relação aos sistemas monometálicos.

Para a mistura 4%Ba+4%Pb (Figura 5.29) observa-se que os picos de PbO são pouco intensos e pouco resolvidos. O pico mais visível é atribuído ao Pb_3O_4 ($2\theta \approx 28^\circ$), e este vai diminuindo de intensidade com a temperatura, desaparecendo totalmente a 550°C . Também os picos correspondentes aos compostos de Ba são em geral largos, sugerindo a existência de partículas pequenas.

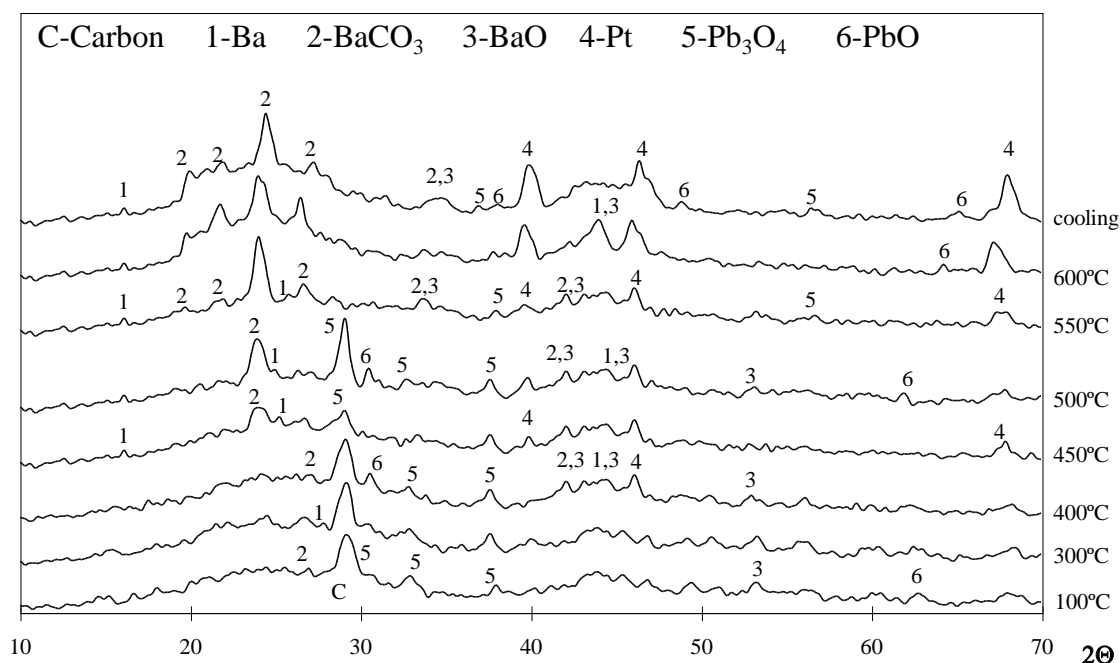


Figura 5.29. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Pb usando Argon+0.5%N₂O.

A Figura 5.30 representa o difractograma obtido para a mistura de 4%Pb+4%Co. Os picos são em geral largos, indicando cristalites de pequenas dimensões. Há alguma sobreposição de riscas, havendo dificuldades da identificação. Os picos mais nítidos de Pb_3O_4 aparecem a 600°C e após o arrefecimento da amostra. Os picos de PbO são pouco resolvidos e quase se confundem com o “ruído de fundo”.

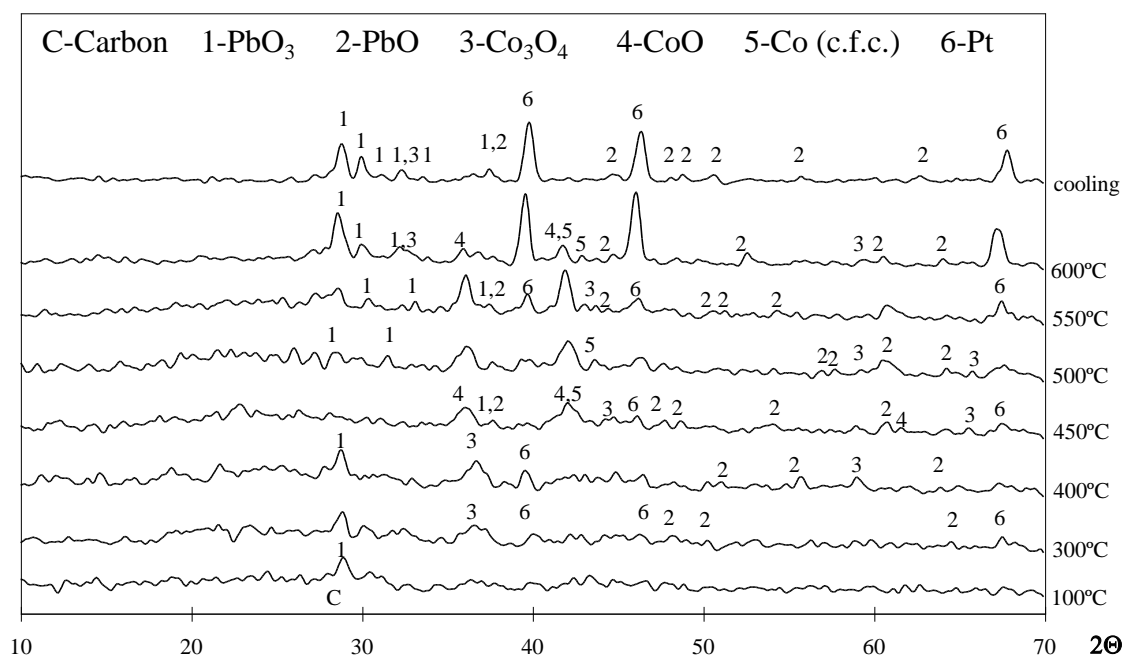


Figura 5.30. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4% Co+4% Pb usando Argon+0.5% N₂O.

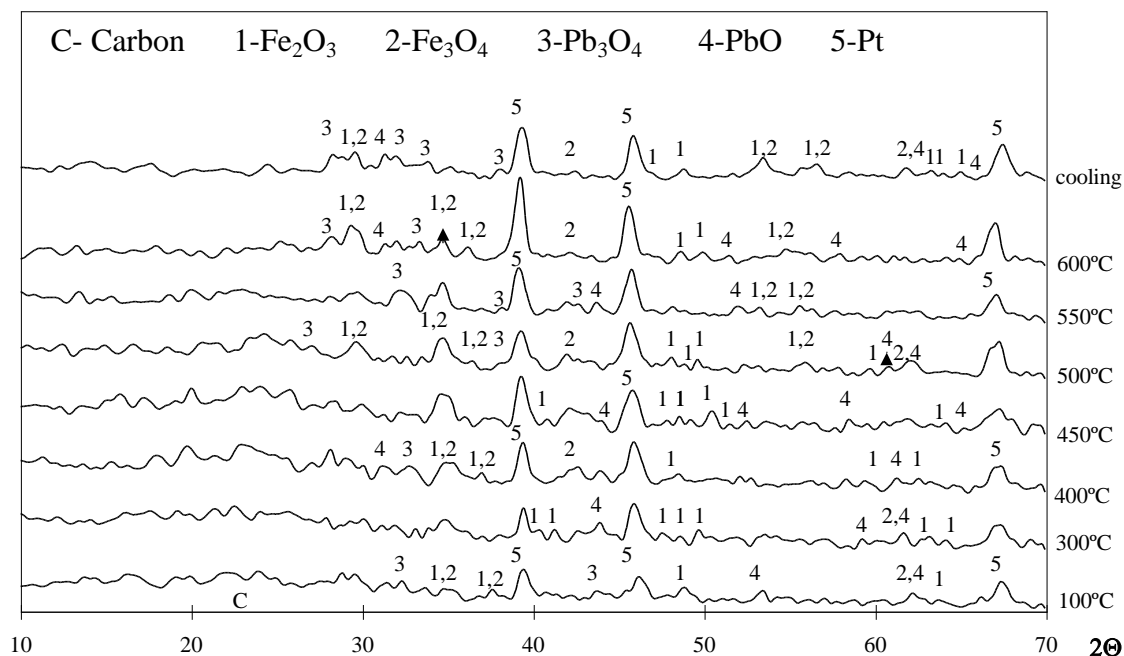


Figura 5.31. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4% Fe+4% Pb usando Argon+0.5% N₂O.

Para a mistura de 4%Fe+4%Pb (Figura 5.31) observa-se uma mistura das fases presentes nos sistemas monometálicos. Os picos são em geral largos, sugerindo a existência de partículas pequenas. Existe sobreposição de picos e os óxidos de ambos os metais parecem coexistir conjuntamente a ambas as temperaturas.

Para a mistura de 4%Fe+4%Ba (Figura 5.32), há bastante sobreposição de picos sendo difícil a identificação. Todas as fases parecem coexistir entre 100°C a 600°C, observando-se picos largos, sugerindo a presença de cristalites pequenas.

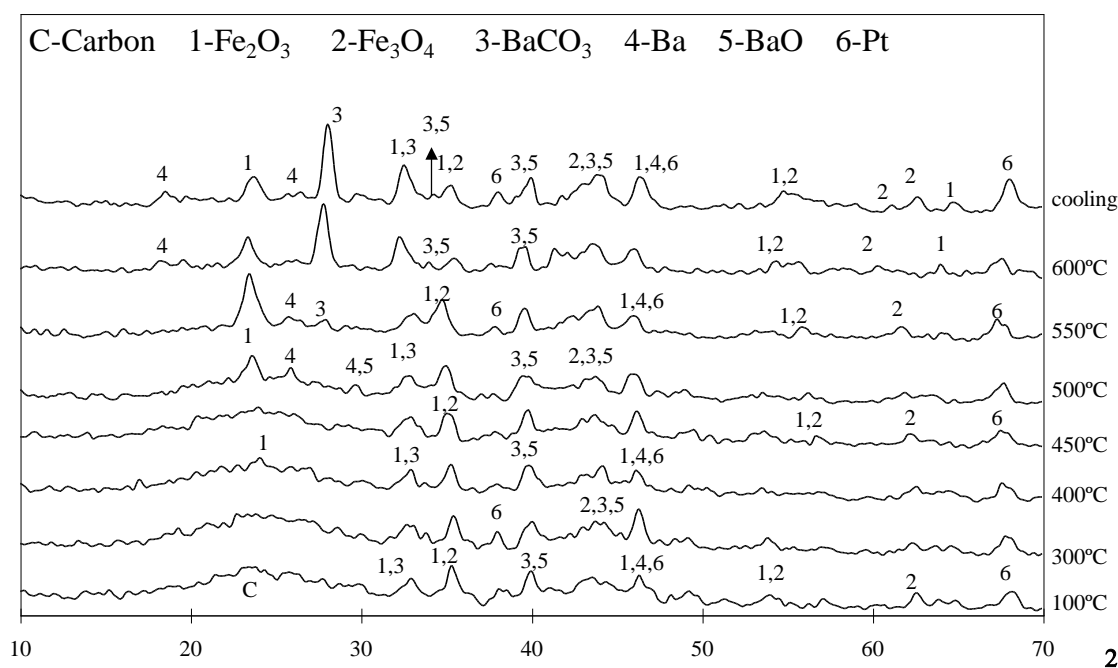


Figura 5.32. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Fe usando Argon+0.5%N₂O.

Verifica-se assim que as fases detectadas pelos ensaios de difracção de raios X são semelhantes às detectadas nos capítulos anteriores como se mostra na Tabela 5.1. Os difractogramas de raios X obtidos em N₂O, a várias temperaturas, mostraram que os óxidos metálicos são reduzidos a estados de oxidação mais baixos. O efeito catalítico observado para a conversão de N₂O pode ser explicado por reacções redox, nas quais as partículas dos óxidos são reduzidas pelo carvão, formando-se óxidos de estado de oxidação mais baixos:

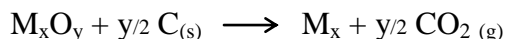
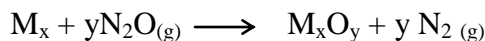


Tabela 5.1. – Fases detectadas por difracção de raios X *in situ* em Argon+0.5%N₂O para as amostras impregnadas com vários catalisadores.

SAL PRECURSOR	FASES DETECTADAS
Acetato de Bário	BaCO ₃ / BaO / Ba
Acetato de Cobalto	Co ₃ O ₄ / CoO / Co
Acetato de Cobre	CuO / Cu
Monovanadato de Amónio	V ₂ O ₅ / V ₆ O ₁₃
Acetato de Chumbo	Pb ₃ O ₄ / PbO
Acetato de Manganês	Mn ₃ O ₄ / MnO ₂
Acetato de Níquel	NiO / Ni
Acetato de Magnésio	MgCO ₃ / MgO
Acetato de Ferro	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄

Os resultados cinéticos obtidos sugerem que também a redução de N₂O depende da facilidade com que o catalisador é reduzido pelo carvão. Zhu *et al.* [164] referem que a conversão de N₂O, catalisada por Co e Cu, pode ser explicada por ciclos de oxidação/redução destes catalisadores. As fases detectadas *ex-situ* foram CoO e Co₃O₄, Cu₂O, CuO e Cu.

McKee [94] observou (para a reacção de gaseificação com oxigénio) que as partículas de CoO e CuO sulcavam canais irregulares no plano basal da grafite a cerca de 700°C. Estas partículas, segundo o mesmo autor, assemelhavam-se a gotículas que rolavam continuamente na superfície da grafite.

A fusão dos catalisadores aumenta as propriedades “molhantes” do catalisador na superfície do carvão, promovendo a interacção catalisador/carvão [2, 94, 95, 97, 101, 106, 109, 112, 158, 166, 171, 175, 183, 185]. Os efeitos sinérgicos observados para as misturas binárias com Ba ou Pb sugerem que estes catalisadores, ao fundir, aumentam a interacção catalisador/carvão.

5.5. ENSAIOS DE REACÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Nas Figuras seguintes apresentam-se os resultados obtidos para a conversão de N_2O a temperatura programada, para os sistemas sem catalisador e monometálicos, juntamente com a evolução dos produtos de reacção (fracções molares, %), obtidos para cada sistema.

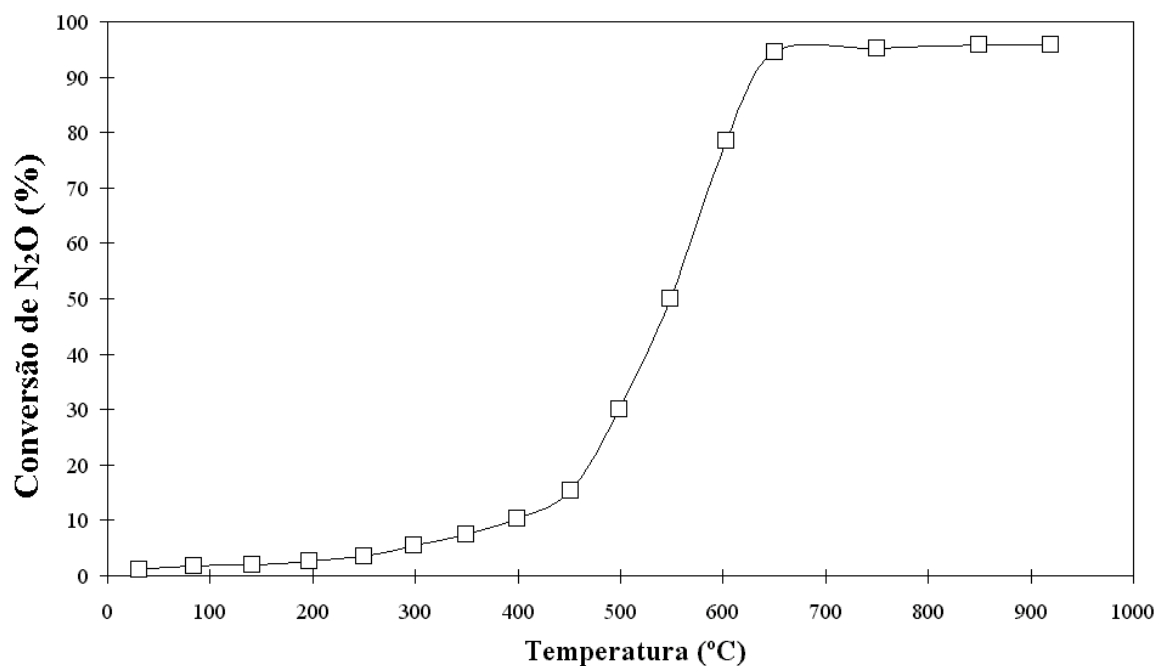


Figura 5.33. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão sem catalisador.

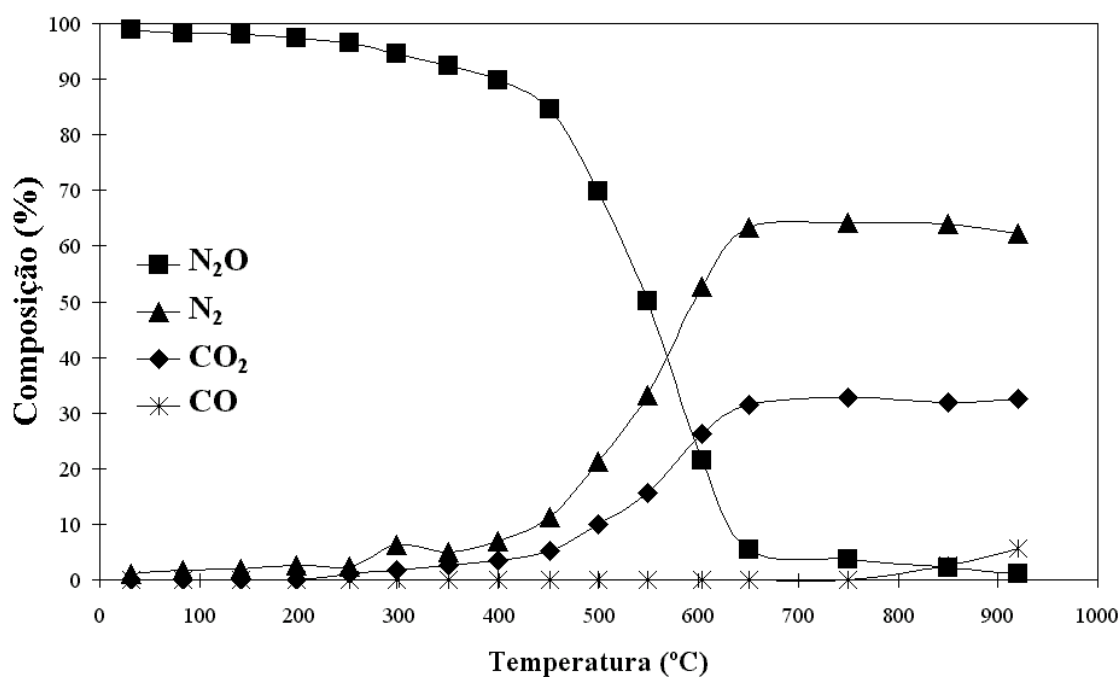
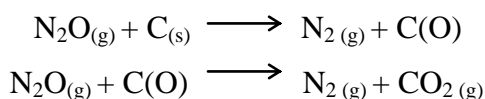
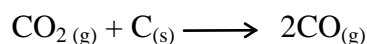


Figura 5.34. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra sem catalisador.

A Figura 5.33 mostra o TPR da amostra sem catalisador em N₂O. Verifica-se que a conversão apenas se inicia a temperaturas superiores a 300°C e que estabiliza a cerca de 600°C, não sendo todavia completa. Os produtos da reacção (Figura 5.34) são N₂ e CO₂, conforme verificado por outros autores [128, 160, 163]. A evolução dos mesmos iniciou-se a 400°C, estabilizando a 650°C. A partir dessa temperatura, a estequiometria dos produtos é aproximadamente 2:1, estando de acordo com o seguinte mecanismo [128, 160, 163]:



Após a estabilização dos produtos referidos, partir de 750°C, detecta-se algum CO, tal como foi referido por Rodriguez-Mirasol *et al.* [128]. Este pode ser formado devido à reacção do CO₂ com o carvão, de acordo com a reacção de inversa de Boudouard:



que é favorável a alta temperatura [1, 183, 355].

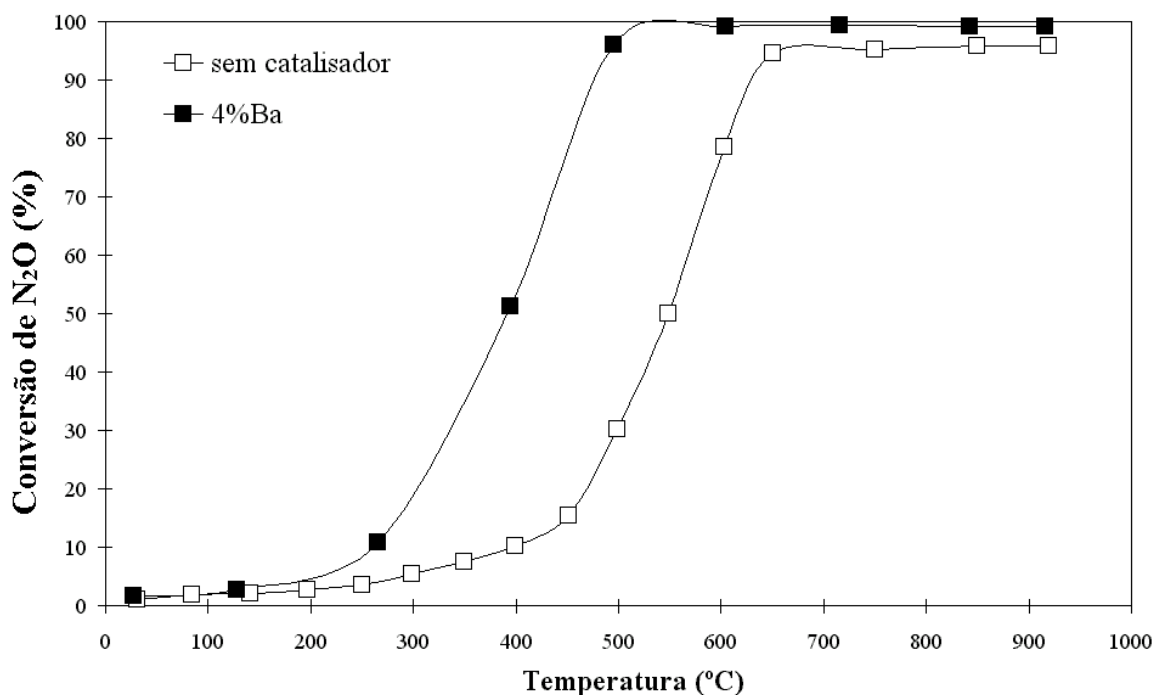


Figura 5.35. - Conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Ba.

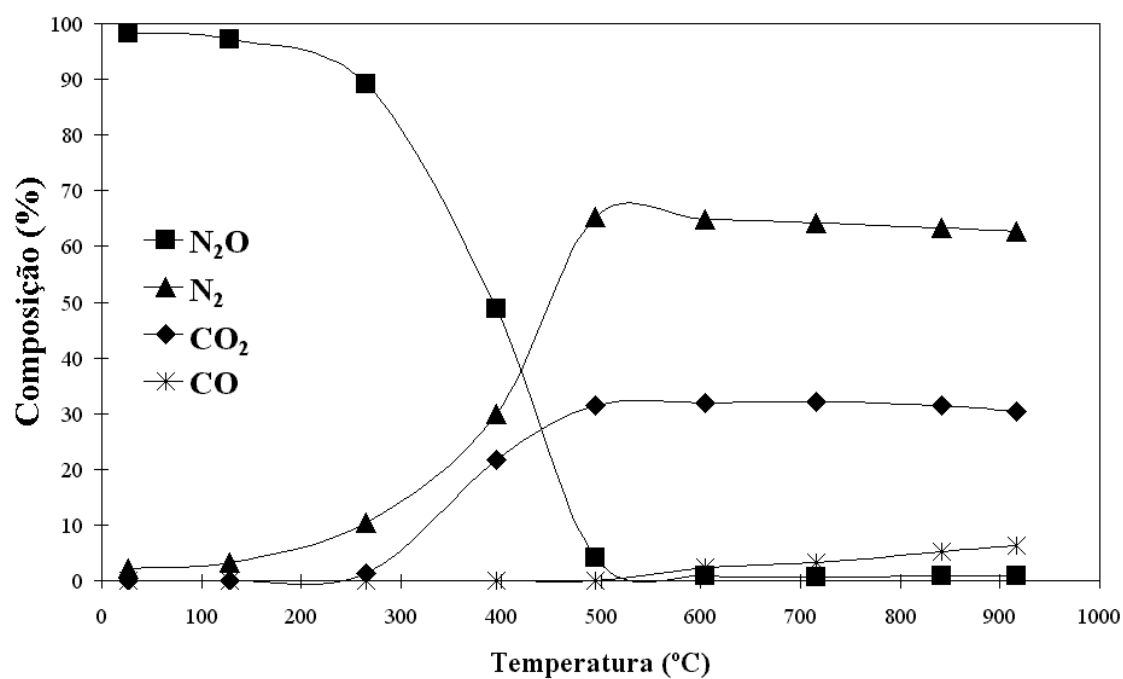


Figura 5.36. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Ba.

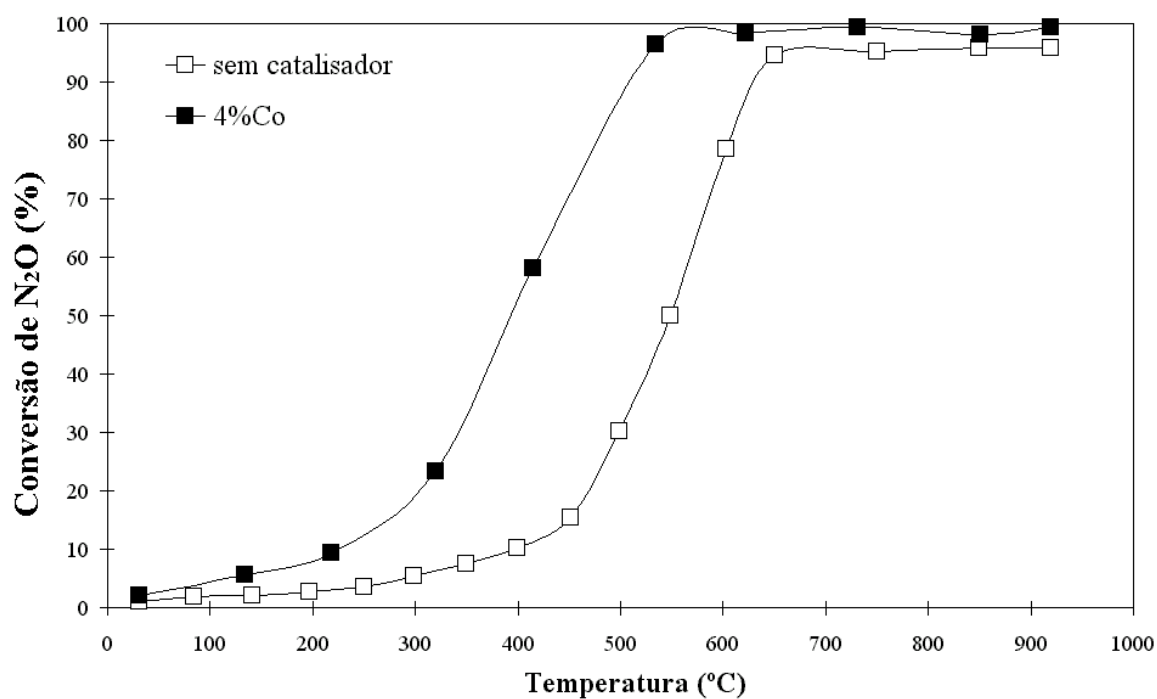


Figura 5.37. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Co.

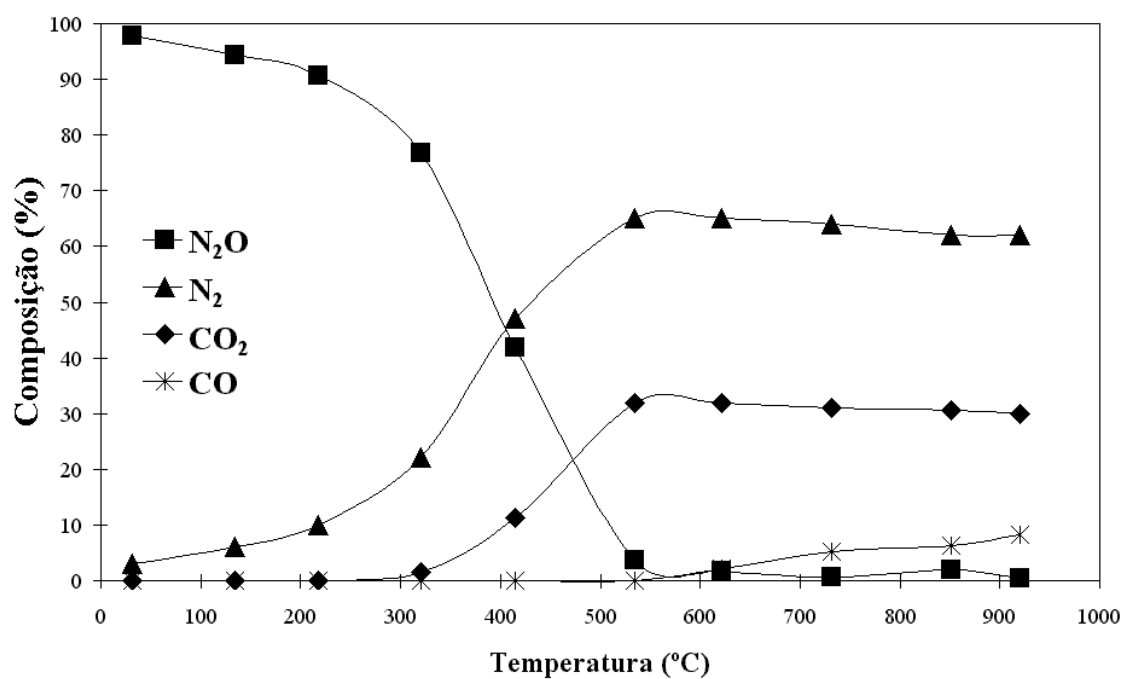


Figura 5.38. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Co.

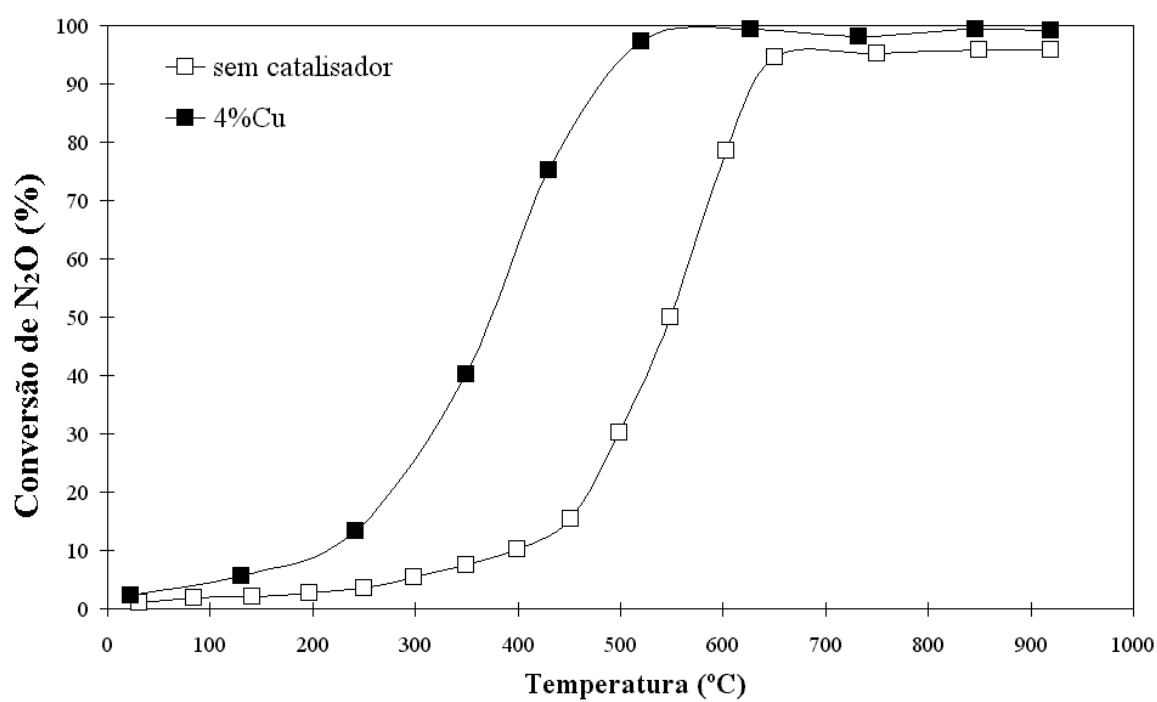


Figura 5.39. - Conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Cu.

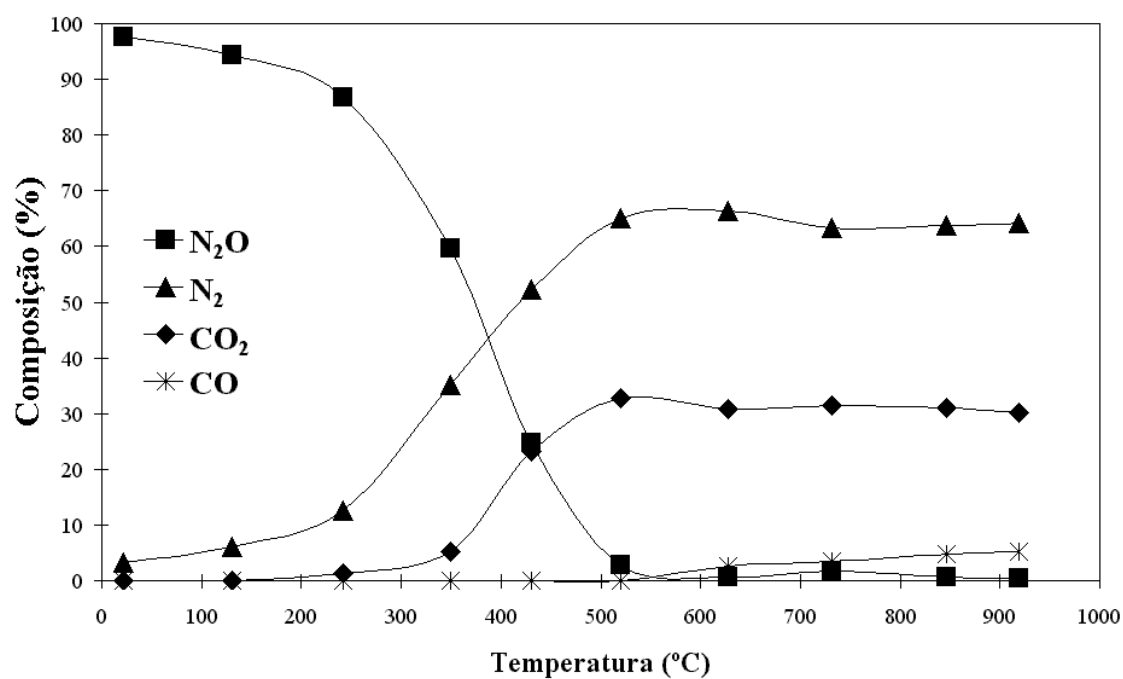


Figura 5.40. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Cu.

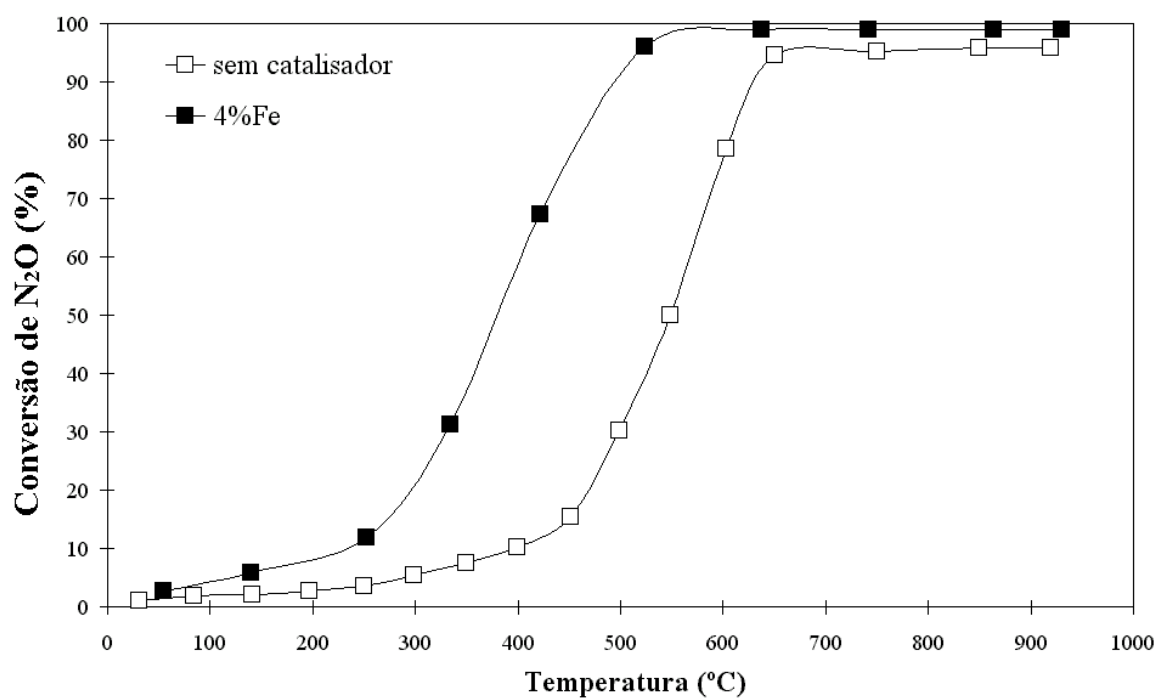


Figura 5.41. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Fe.

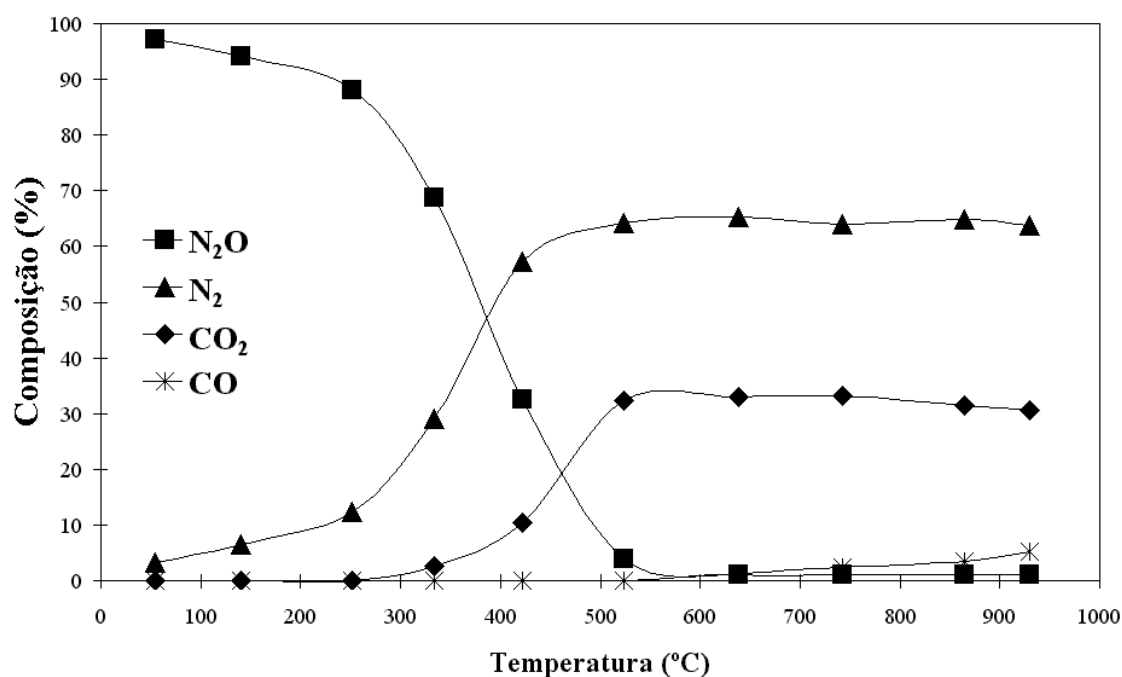


Figura 5.42. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Fe.

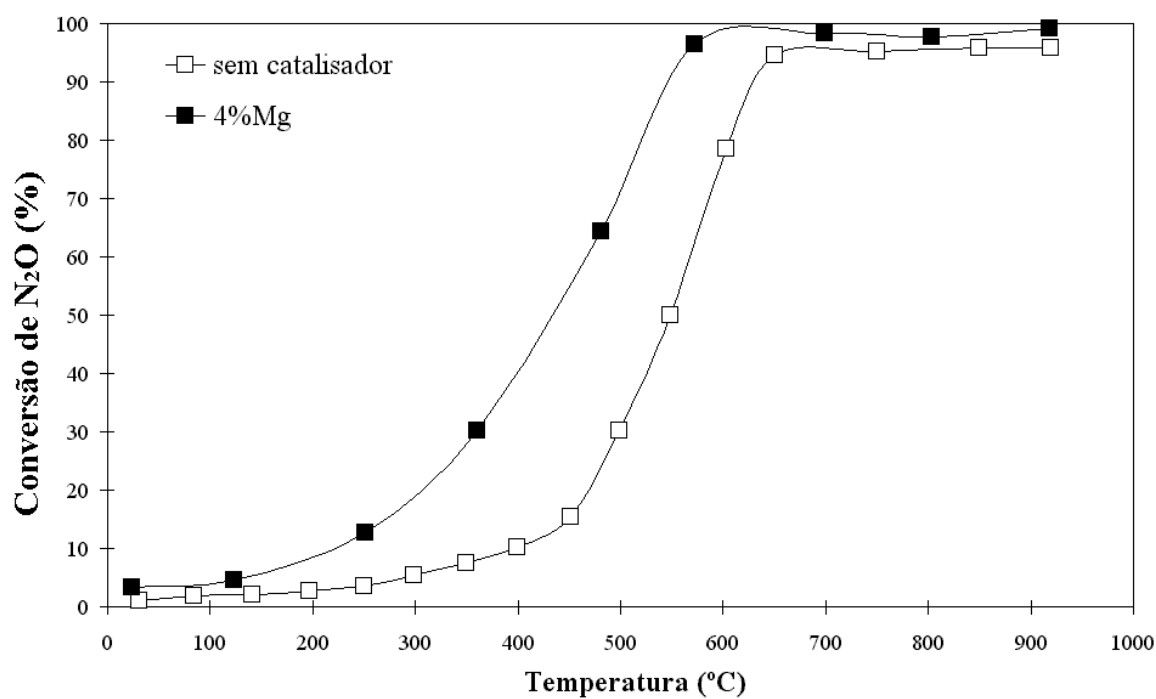


Figura 5.43. - Conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Mg.

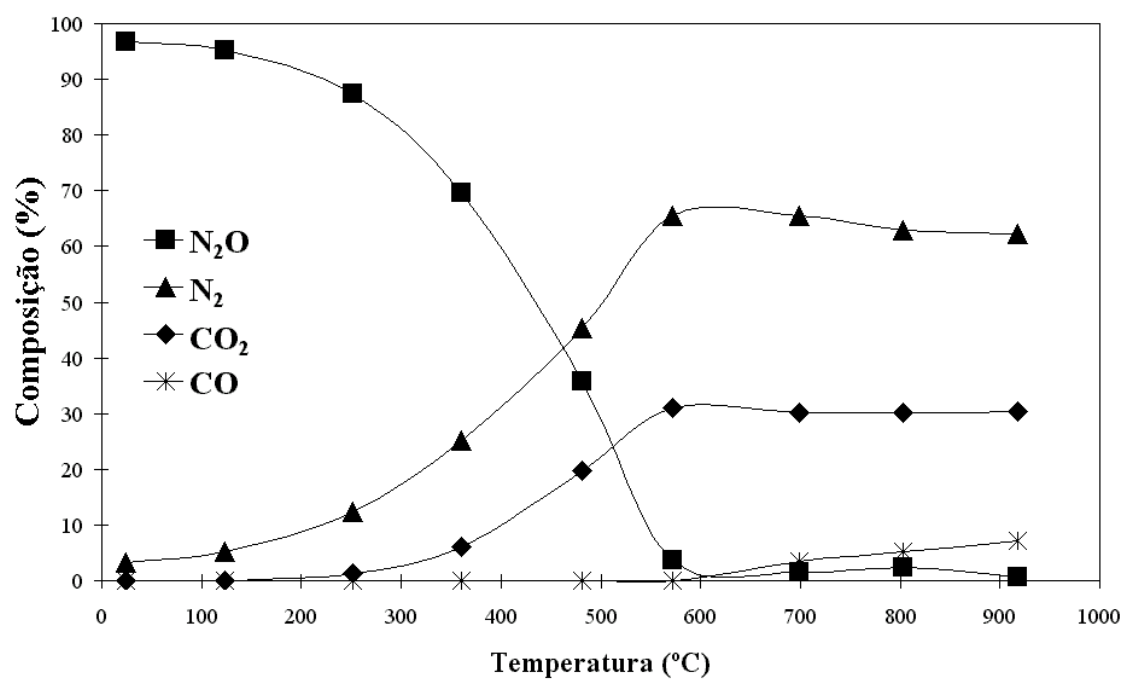


Figura 5.44. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Mg.

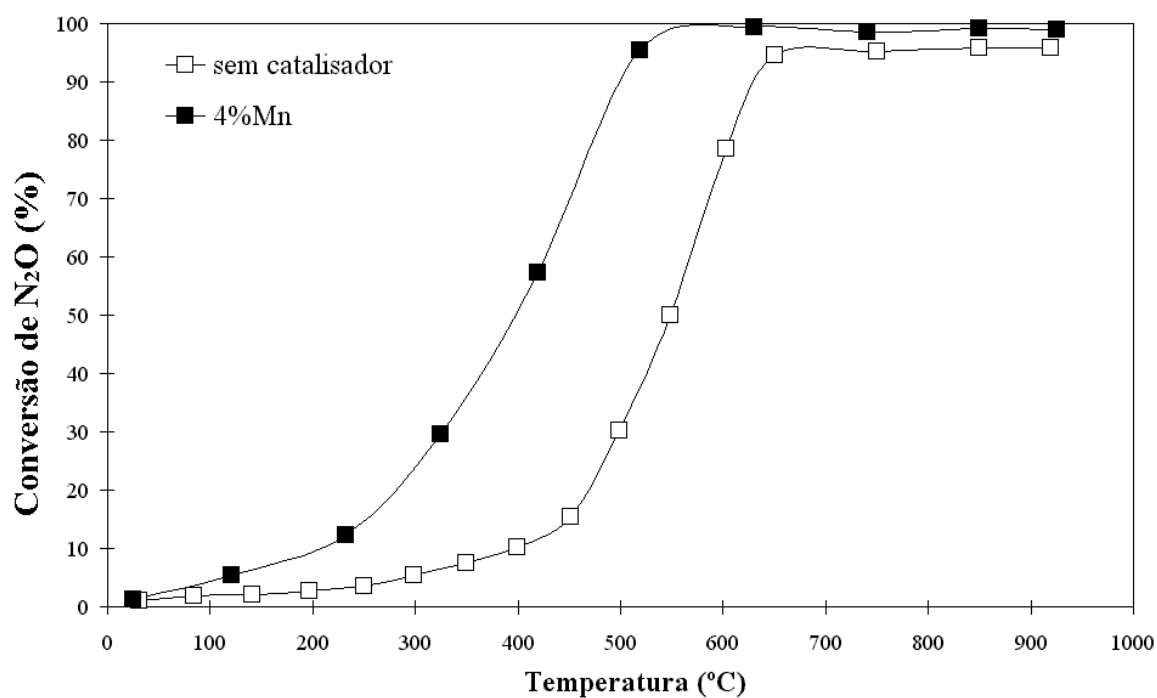


Figura 5.45. - Conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Mn.

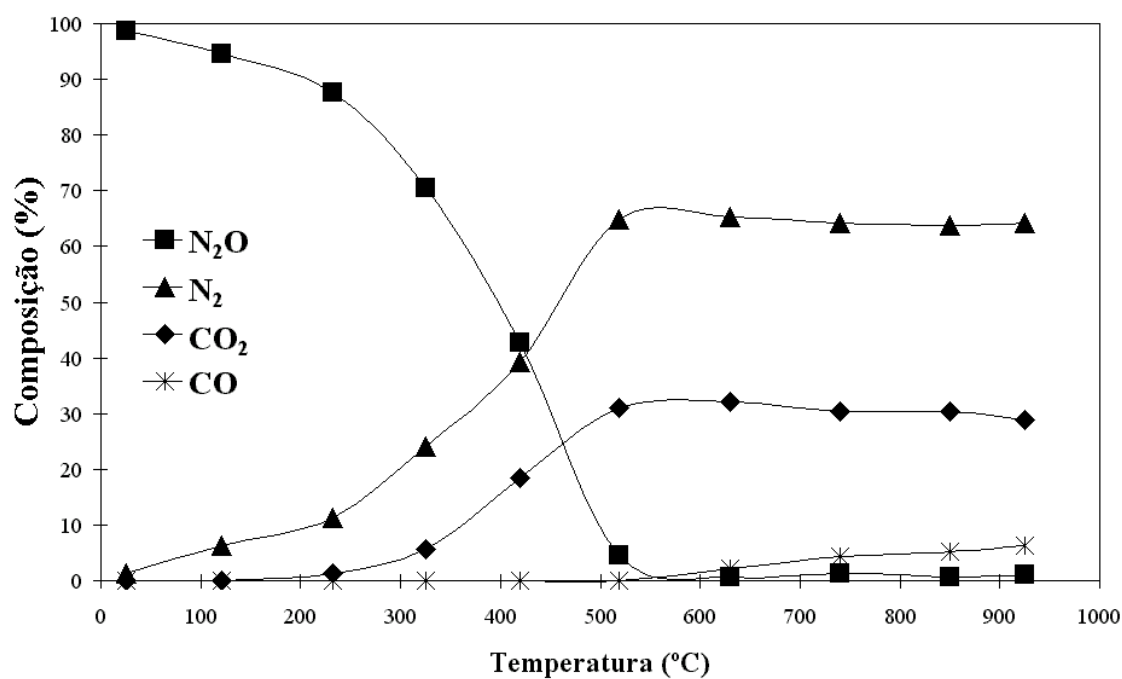


Figura 5.46. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Mn.

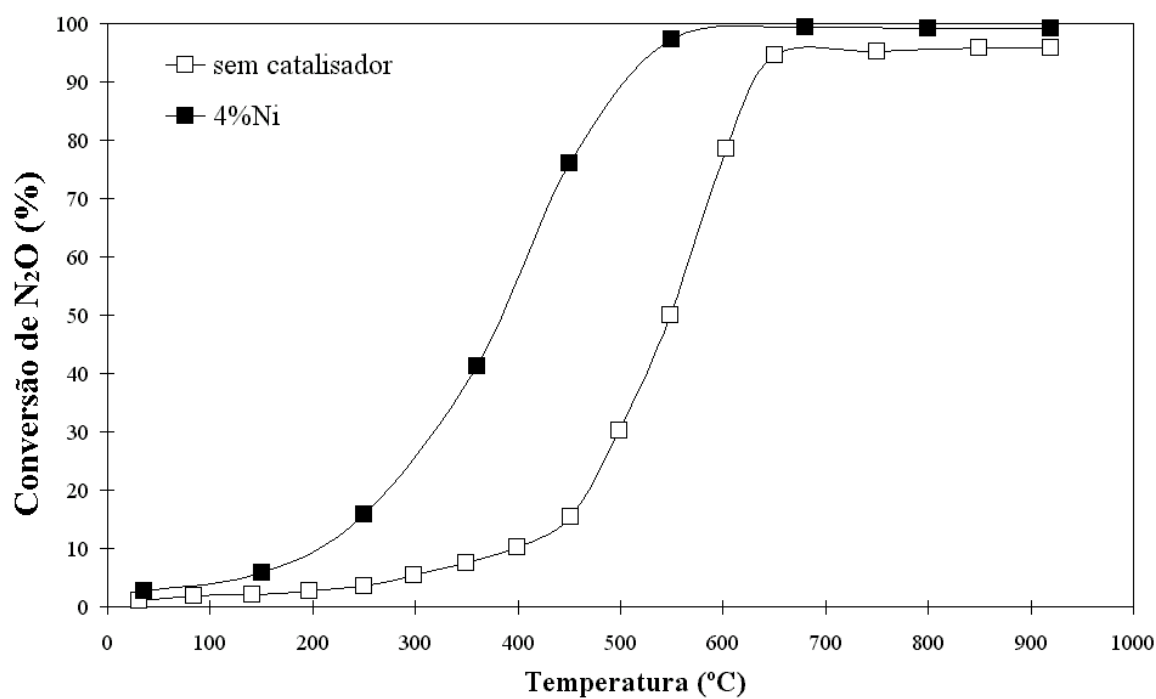


Figura 5.47. - Conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Ni.

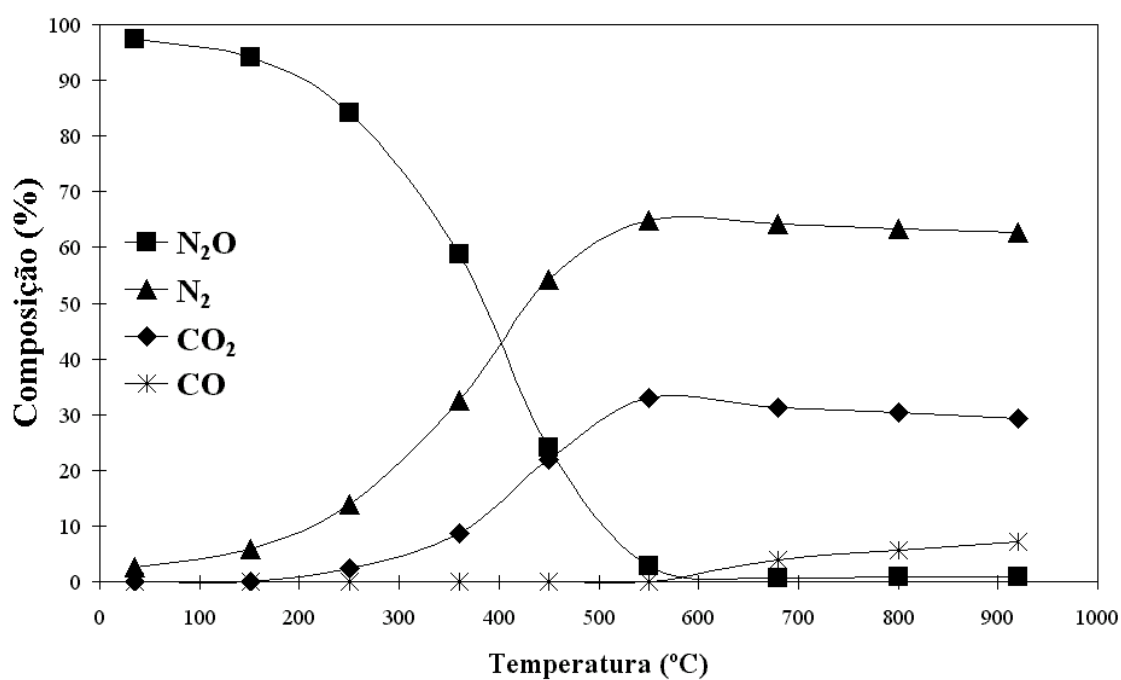


Figura 5.48. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Ni.

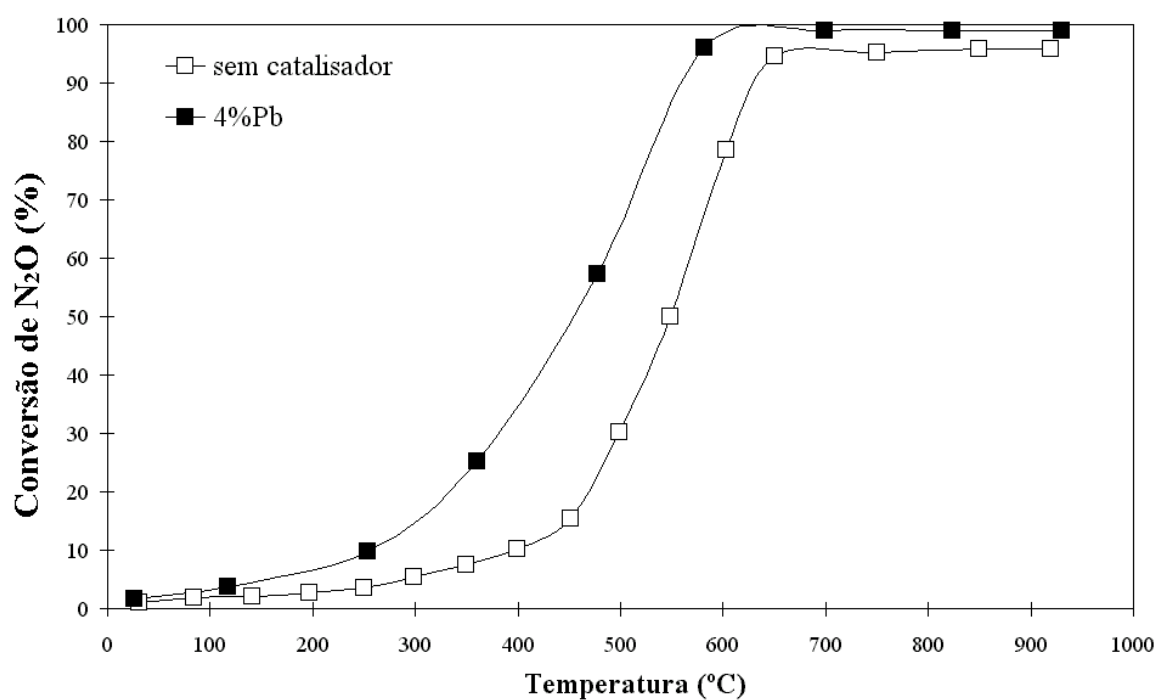


Figura 5.49. - Conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Pb.

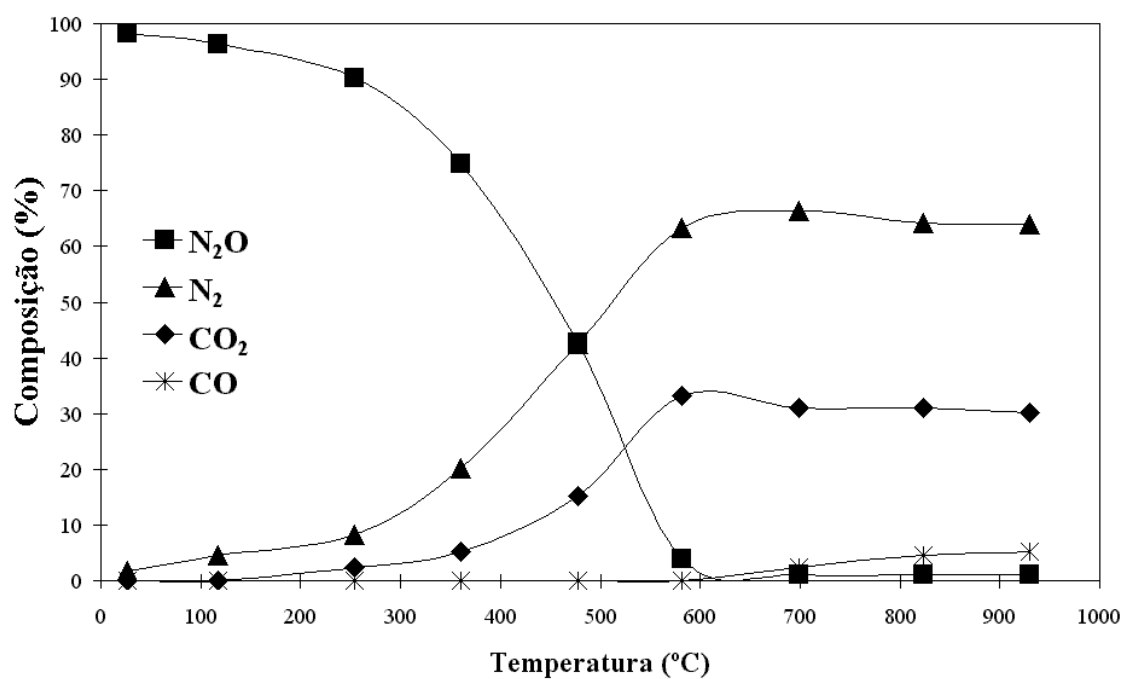


Figura 5.50. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Pb.

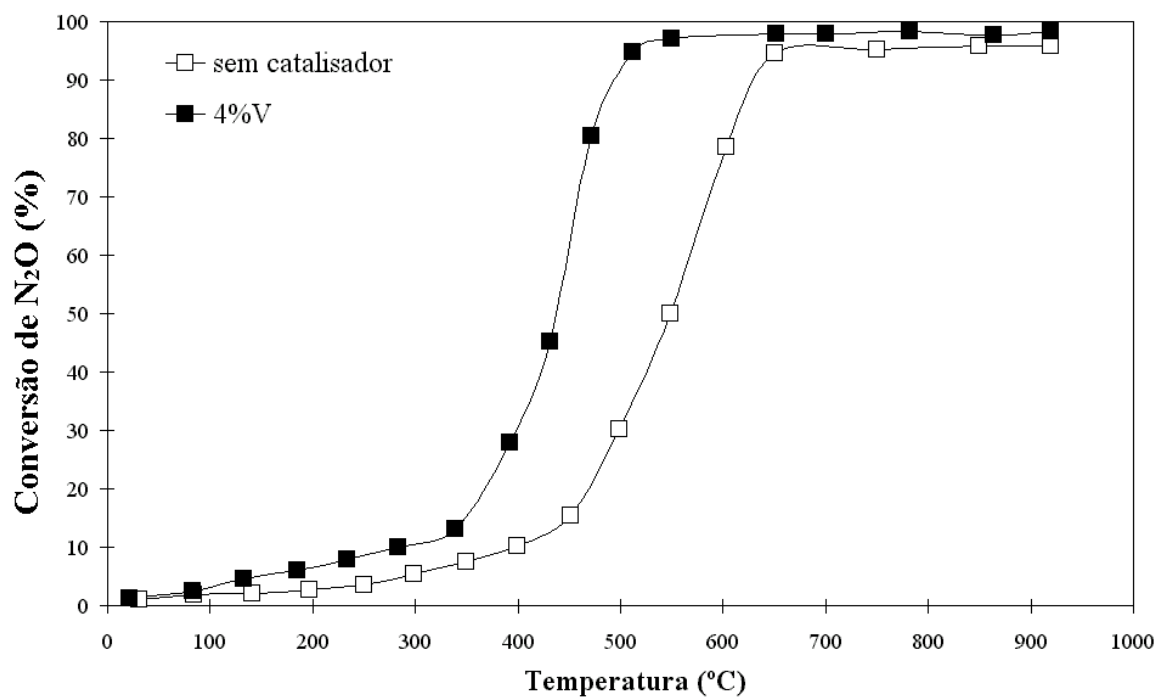


Figura 5.51. - Conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% V.

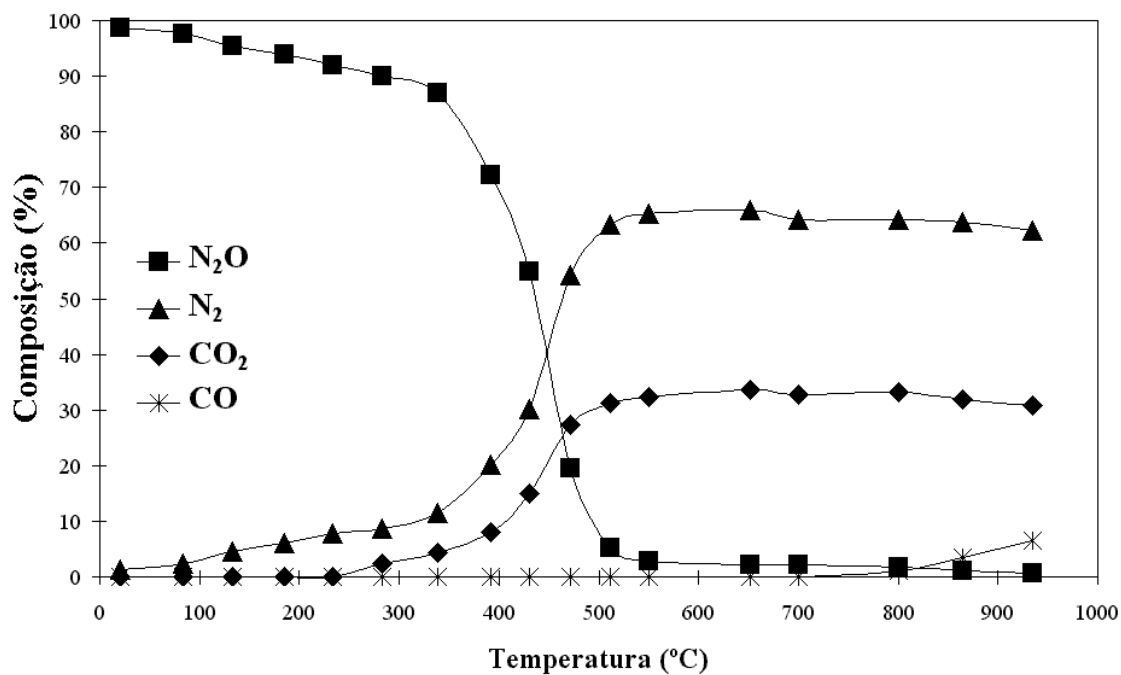


Figura 5.52. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% V.

Nas Figuras seguintes apresentam-se os resultados obtidos para a conversão de N_2O para as misturas binárias.

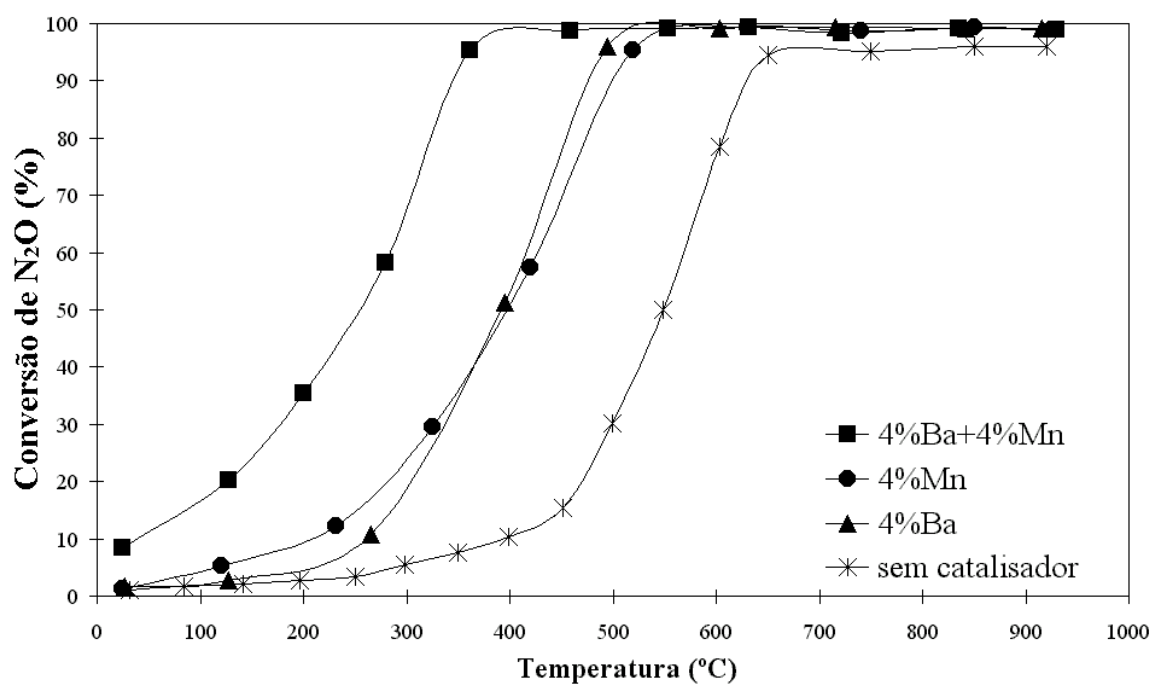


Figura 5.53. – Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Mn e sistemas não catalítico, com 4%Ba e 4%Mn.

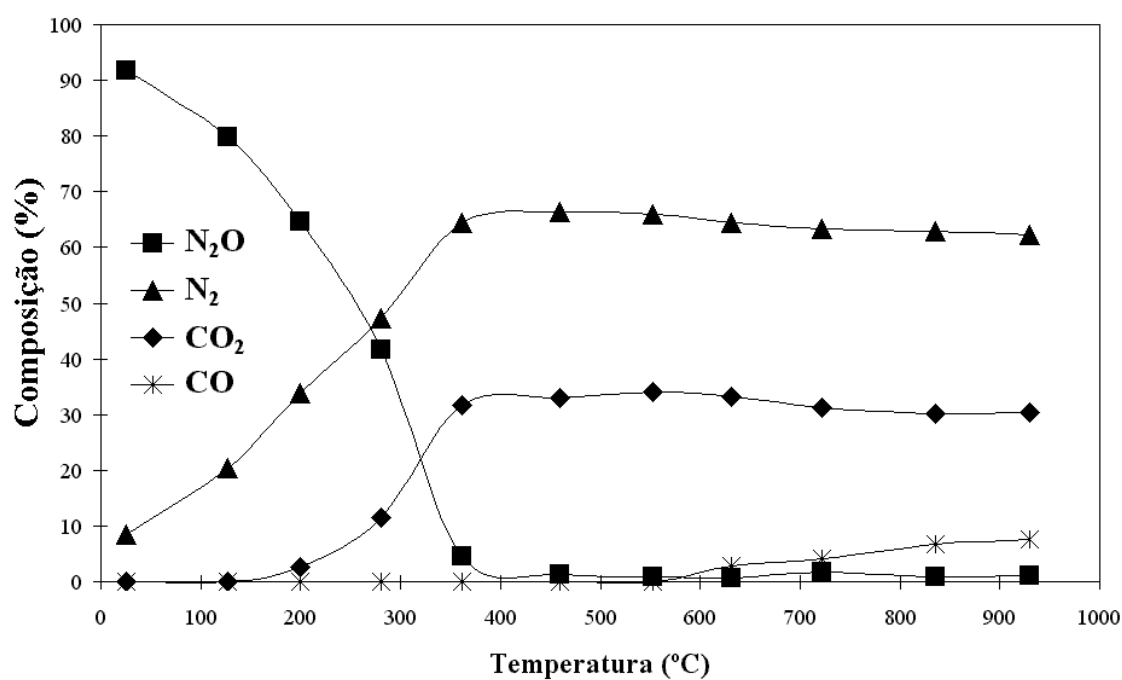


Figura 5.54. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Ba+4% Mn.

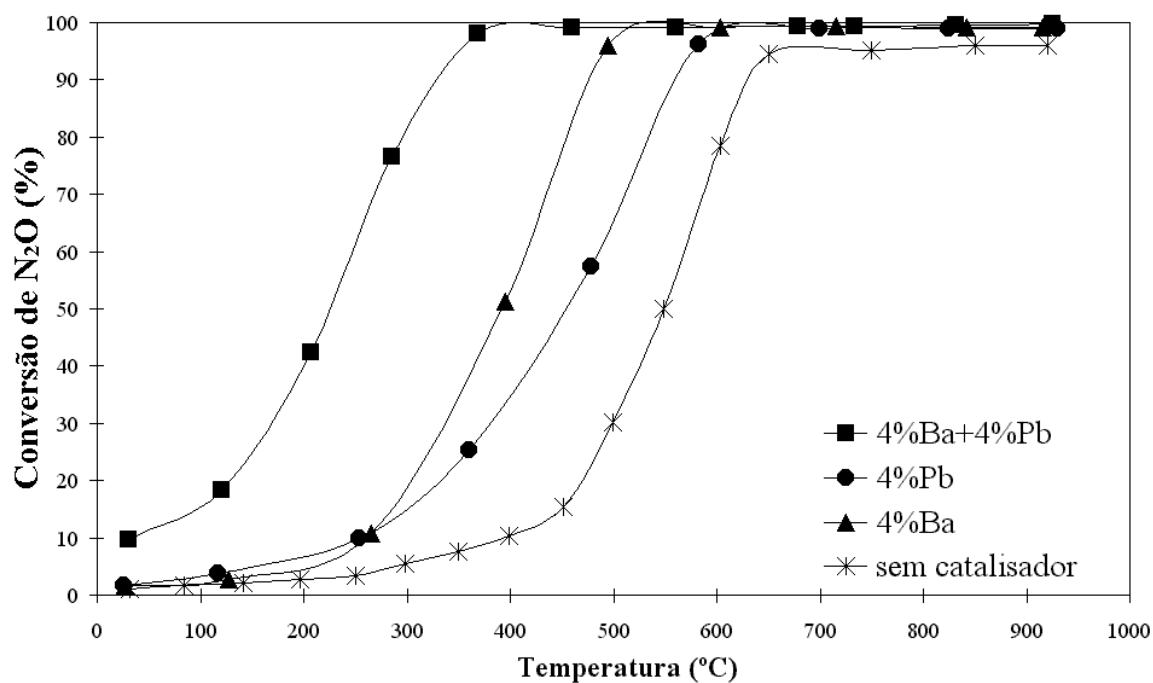


Figura 5.55. - Conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Ba+4% Pb e sistemas não catalítico, com 4% Ba e 4% Pb.

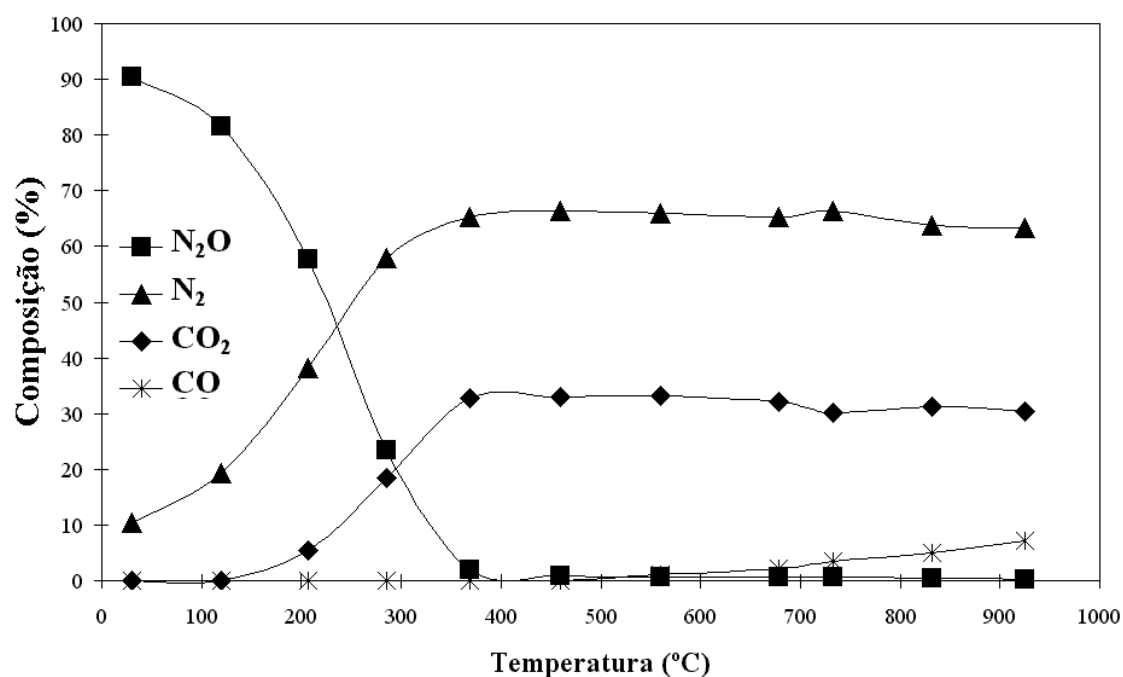


Figura 5.56. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Ba+4% Pb.

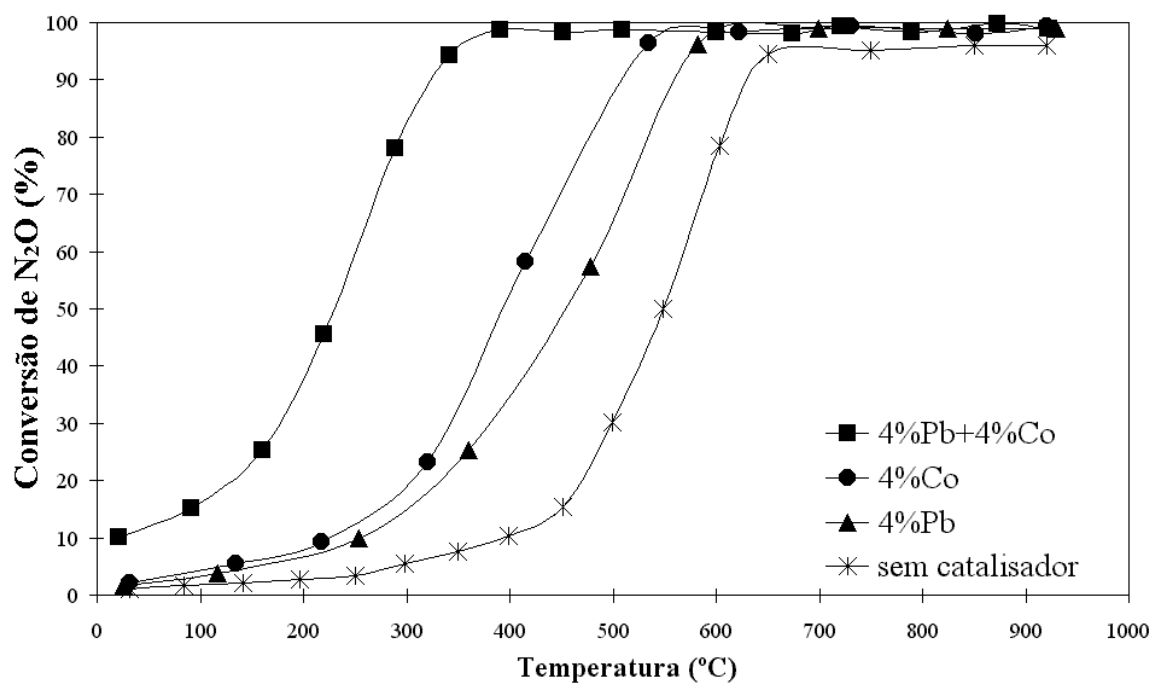


Figura 5.57. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Co+4% Pb e sistemas não catalítico, com 4% Co e 4% Pb.

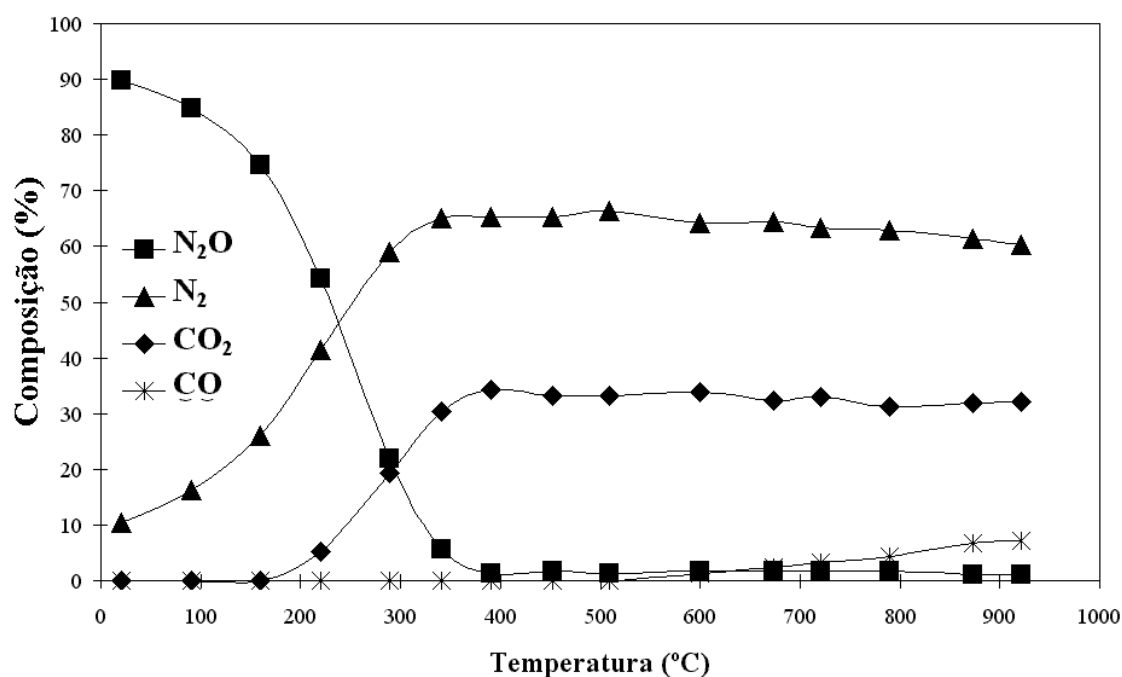


Figura 5.58. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Co+4%Pb.

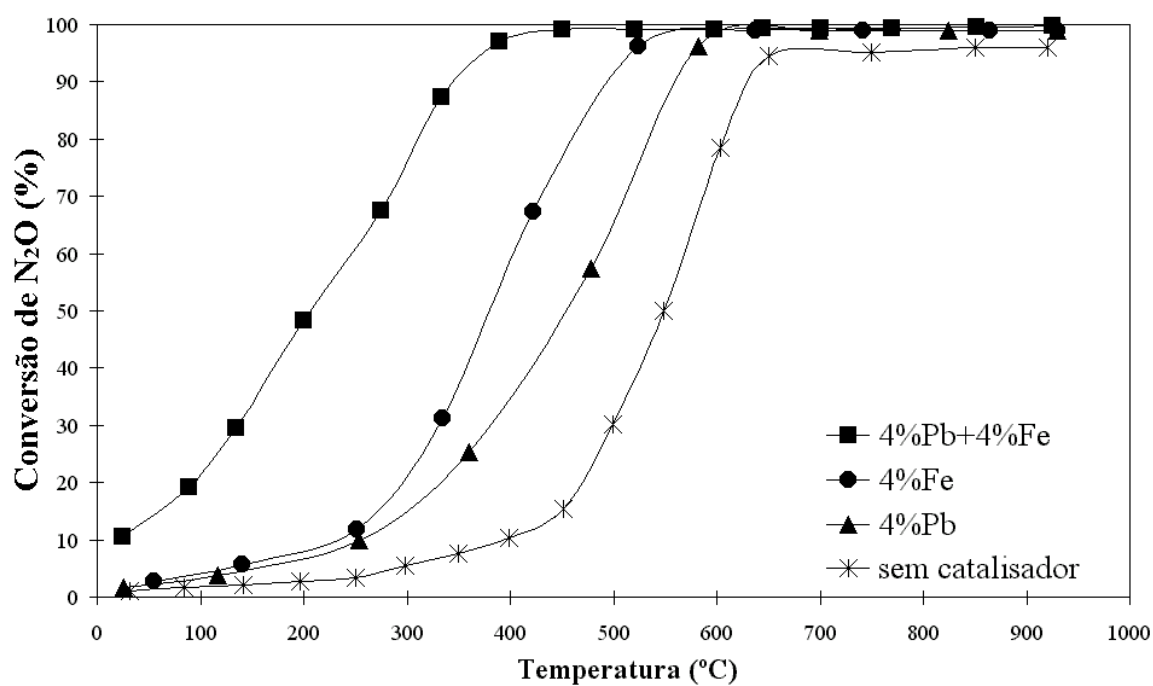


Figura 5.59. - Conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Fe+4%Pb e sistemas não catalítico, com 4%Fe e 4%Pb.

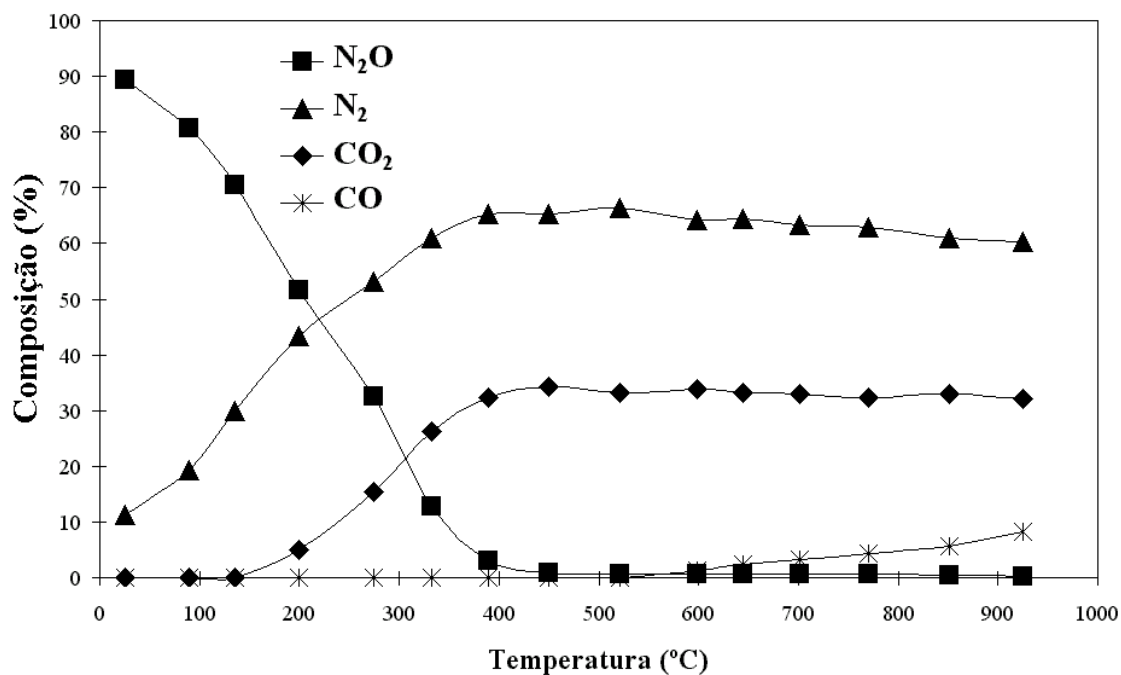


Figura 5.60. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Fe+4%Pb.

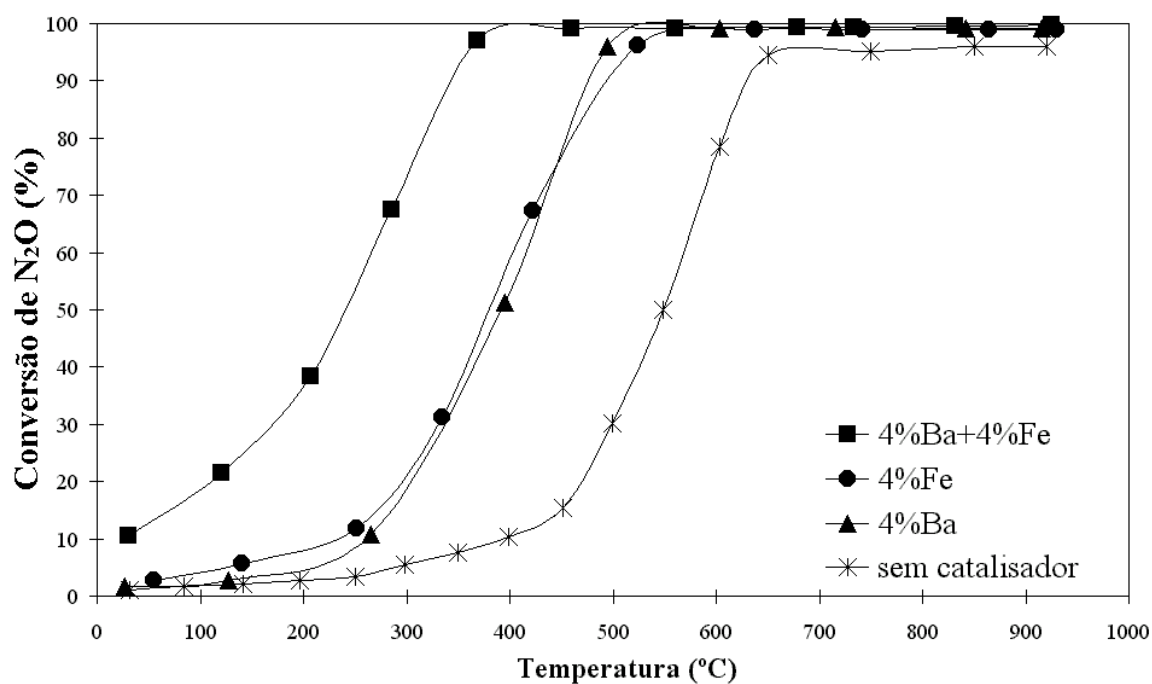


Figura 5.61. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Fe e sistemas não catalítico, com 4%Fe e 4%Ba.

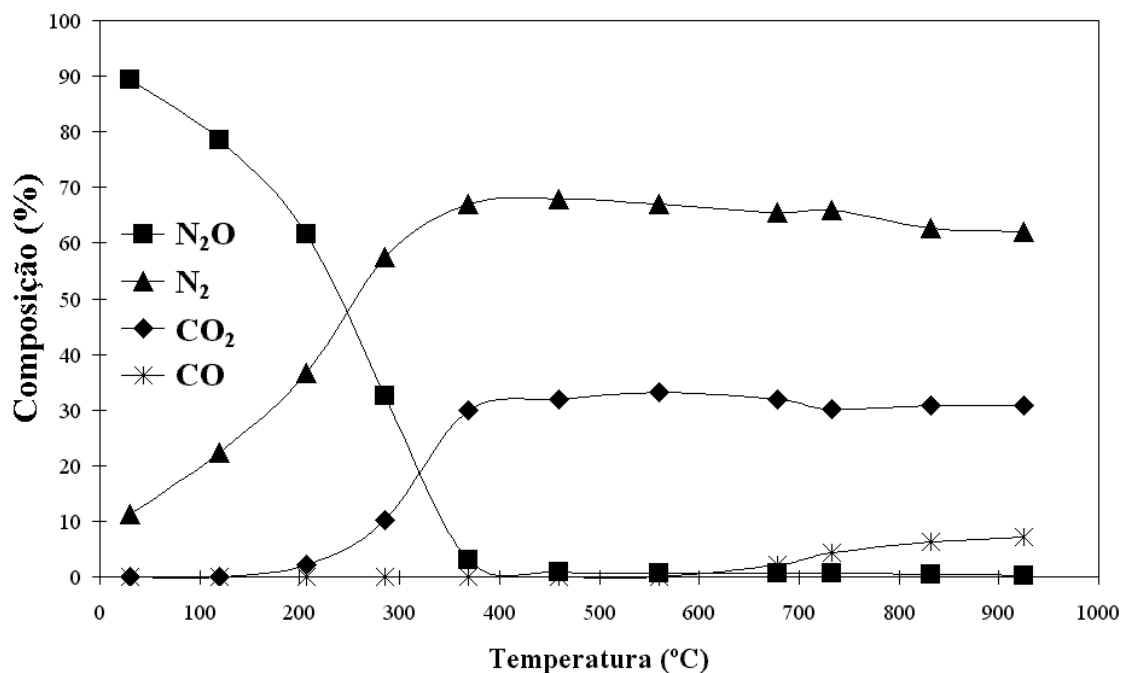


Figura 5.62. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N₂O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Fe+4% Ba.

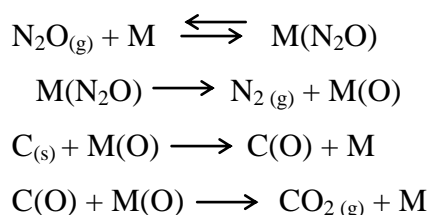
Verifica-se que a adição de catalisadores diminui substancialmente a temperatura de decomposição, obtendo-se conversões totais de N₂O. Por outro lado, não se verifica alteração na distribuição significativa dos produtos com a temperatura, independentemente dos catalisadores utilizados. Observa-se a existência de N₂ (desde a temperatura ambiente) e de CO₂ a partir de cerca de 200°C. Entre 500°C e 600°C observa-se a estabilização de N₂ e CO₂, com uma estequiometria de 2:1, respectivamente. Após a estabilização dos produtos referidos, detecta-se algum CO, que pode ser formado devido à reacção do CO₂ com o carvão, favorável a alta temperatura, conforme atrás referido.

Os resultados sugerem que o papel do catalisador seja diminuir a temperatura de decomposição, sem mudar no entanto, a distribuição dos produtos gasosos. O mesmo foi observado por Rodriguez-Mirasol *et al.* usando Ca e K suportados em carvão [5, 160]. Tal como já foi referido na introdução deste capítulo, a decomposição de N₂O nos centros activos dos catalisadores parece dever-se à doação de carga do catalisador para os electrões não-ligantes do N₂O, desestabilizando a ligação N-O e provocando a quebra de ligação [5, 334]. Para os catalisadores com menor electronegatividade, a quimissorção dissociativa do gás (sendo ele N₂O, NO ou O₂) ocorre mais rapidamente [164]. Há no entanto numerosas propostas de mecanismos que referem a existência de:

- 1) uma relação aparente entre a actividade e a semicondutividade do catalisador,
- 2) uma transferência de carga entre o catalisador e o N₂O adsorvido.

Os resultados obtidos para a conversão do N₂O, independentemente do tipo de catalisador, parecem confirmar que o último é reduzido pelo carvão e oxidado pela fase gasosa. Esta quimissorve dissociativamente, por sua vez, na superfície reduzida do catalisador. Após esta etapa, os átomos de oxigénio são transferidos para a superfície do carvão, dando origem a complexos oxigenados de superfície, que se decompõe dando origem a CO₂. Outros autores chegaram às mesmas conclusões [5, 128, 160, 334].

Com base nos resultados obtidos e com o que vem referido na literatura, poder-se-á propôr um mecanismo para a reacção catalítica:



em que o catalisador é oxidado pela fase gasosa e reduzido pelo carvão.

Verifica-se que, para as misturas, a conversão de N₂O é maior e dá-se a mais baixas temperaturas, estando de acordo com os resultados obtidos isotermicamente. A distribuição dos produtos de reacção, obtidos para cada mistura, não tem alterações significativas relativamente aos sistemas monometálicos. Os catalisadores quimissorvem dissociativamente o N₂O e parecem favorecer a produção de complexos de oxigénio menos estáveis à superfície, dando origem a CO₂ e a centros activos livres, aumentando assim a decomposição de N₂O [5, 128, 160, 163].

Tal como para a reacção C-NO, existe também a possibilidade de se explicar o mecanismo de gaseificação catalítica de N₂O com base na difusão de átomos de carbono nas partículas de catalisador, conforme referido por vários autores para a gaseificação e deposição de carbono noutras atmosferas [2, 171, 187, 189-193].

O primeiro passo deste mecanismo seria a dissolução e difusão de átomos de carbono desde a interface metal/carbono até à interface metal/gás. O N₂O seria então quimissorvido dissociativamente na superfície do catalisador, havendo reacção de superfície dos átomos de carbono com as espécies adsorvidas. O facto de se ter observado sempre ordem zero relativamente ao carvão confirma a possibilidade de haver difusão de átomos de carbono através do metal.

5.6. COMPARAÇÃO DO CARVÃO COMERCIAL COM O CARVÃO DE RESÍDUOS

Com o objectivo de comparar o comportamento do carvão comercial com o carvão obtido a partir da carbonização e activação de caroços de pêssego, realizaram-se ensaios de adsorção e de reacção a temperatura programada nas mesmas condições dos estudos realizados com o carvão comercial (Tabela 5.2 e Figuras 5.63 e 5.64). Não se verificou diferença significativa na capacidade de adsorção e conversão de N₂O.

Tabela 5.2. - Valores de adsorção de N₂O para o carvão comercial e o carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêssego, a diferentes temperaturas.

AMOSTRA	QUANTIDADES ADSORVIDAS (μmol N ₂ O/g carvão)				
	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Carvão comercial	455.9	438.6	422.9	405.4	388.5
Carvão de resíduos	458.4	422.1	427.3	409.3	392.3

Verifica-se que, em termos de adsorção, os valores obtidos são semelhantes para ambos os carvões, embora o carvão de resíduos tenha uma actividade ligeiramente superior.

A Figura 5.63 mostra o TPR da conversão de N₂O em função da temperatura para ambos os carvões, verificando-se um aumento gradual da conversão a partir de 300°C, até cerca de 650°C, sendo 95% a conversão máxima atingida para as duas amostras. O carvão de resíduos tem de novo uma actividade ligeiramente superior ao carvão comercial. Rodriguez-Mirasol *et al.* [128] demonstraram também que por vezes os carvões preparados a partir de resíduos, embora com uma área específica mais baixa (como o caso do carvão do presente trabalho), têm capacidade de decompôr mais rapidamente o N₂O que os carvões comerciais. Este facto pode ser explicado pela presença de Ca, Fe e Mg na matéria mineral.

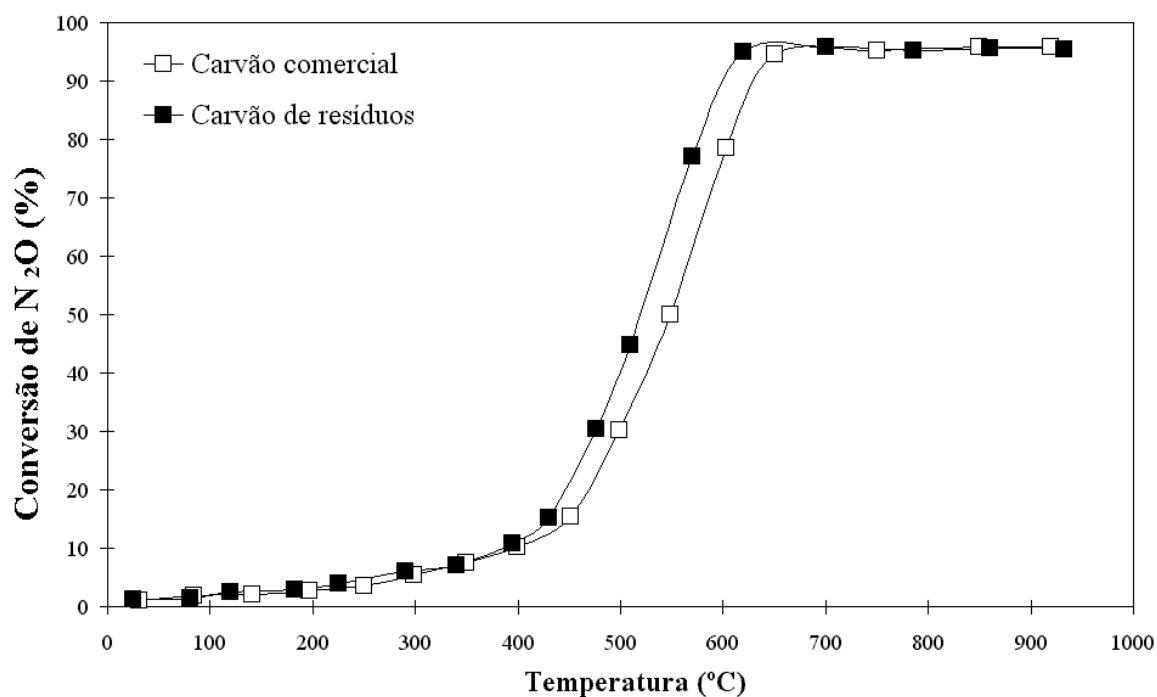


Figura 5.63. - Conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão comercial e carvão obtido a partir de resíduos.

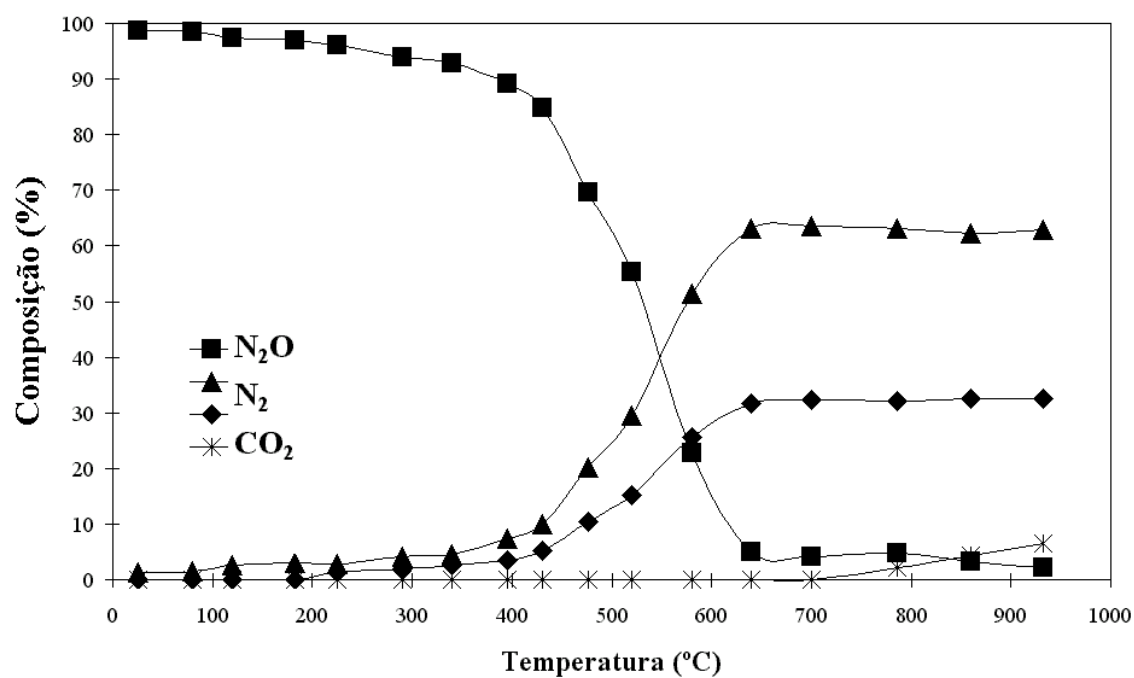


Figura 5.64. – Produtos da reacção provenientes da conversão de N_2O em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão obtido a partir de resíduos.

Na Figura 5.64 verifica-se a existência de N₂ e CO₂ como produtos de reacção, conforme o que foi verificado por Rodriguez-Mirasol *et al.* [128, 160]. A evolução dos produtos começou a dar-se perto de 400°C, estabilizando a cerca de 650°C, ou seja, na mesma temperatura em que a conversão de N₂O atingiu o seu máximo. A estequiometria verificada foi aproximadamente 2:1, de acordo com o mecanismo proposto pelos mesmos autores. A partir de 750°C, detecta-se algum CO, tal como foi referido por Rodriguez-Mirasol *et al.* [128]. Este pode ser formado devido à reacção do CO₂ com o carvão, de acordo com a reacção de inversa de Boudouard, atrás referida, que é favorável a alta temperatura [1, 183, 355]. Esta evolução de produtos é semelhante à do carvão comercial (Figura 5.34).

5.7. CONCLUSÕES

Os melhores aditivos para a adsorção de N₂O foram Mg, Cu, Ba e Ni..

A adição de catalisadores provoca uma diminuição das energias de reacção, e a ordem da reacção varia entre 0 e 1, consoante a temperatura. Os catalisadores mais activos para a conversão de N₂O foram Co, Ni e Cu.

Os resultados obtidos por difracção de raios X *in situ* mostraram a redução dos catalisadores a estados de oxidação mais baixos. As misturas mostraram conter uma mistura das fases presentes nos sistemas monometálicos (óxidos metálicos ou o metal, com excepção do caso do Ba e Mg sob a forma de carbonatos). Com o aumento de temperatura observou-se em alguns sistemas, fusão de algumas fases.

Na reacção C-N₂O, parece ser necessária uma superfície de catalisador reduzida, pois a habilidade do catalisador quimissorver N₂O e se reduzir, durante um processo de transferência de oxigénio para os centros reactivos do carvão, parece explicar a actividade catalítica.

Todas as misturas binárias contendo Ba exibiram efeito sinérgico a alta temperatura, sugerindo que a capacidade do Ba “molhar” e se espalhar na superfície do carvão, aumenta a dispersão. A mistura mais activa foi a de 4%Ba+4%Mn.

Os produtos obtidos nos ensaios de reacção a temperatura programada foram N_2 e CO_2 na proporção de 2:1, aproximadamente. Foi detectado algum CO a altas temperaturas (entre 600°C e 800°C) proveniente provavelmente da reacção do CO_2 com o carvão. Independentemente do tipo de catalisador, a distribuição dos produtos é sensivelmente a mesma. No entanto, para as misturas, dá-se a decomposição do N_2O a temperaturas significativamente mais reduzidas (350°C).

O N_2O é mais reactivo que o NO.

O carvão de resíduos revelou-se ligeiramente mais activo para a adsorção e conversão de N_2O que o carvão comercial. Tal pode ser devido à presença de Ca e provavelmente de Fe e Mg na matéria mineral, e esse efeito suplantará o facto da área específica ser menor.

CAPÍTULO 6

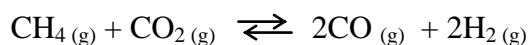
REACÇÃO C-CO₂

6.1. INTRODUÇÃO

A energia fóssil tem dominado o mercado mundial por ser abundante e pouco dispendiosa. No entanto tem a desvantagem de aumentar a emissão de CO₂, que contribui em mais de 50% para o conhecido efeito de estufa, podendo mesmo levar a alterações de clima [6, 356, 357]. Este efeito também se deve ao facto de haver um aumento da combustão de combustíveis fósseis e desflorestação [355, 358]. Os níveis de CO₂ actuais são cerca de 400 ppm, em contraste com a concentração de 250 ppm que existia na atmosfera no período pré-industrial, verificando-se um aumento de cerca de 1% por ano [355, 357]. Além disso a desflorestação das florestas tropicais contribui com cerca de 10-30% do aumento destes níveis, bem como os gases vulcânicos [355]. O CO₂ é um gás transparente, inodoro, solúvel em água e mais pesado que o ar, sendo normalmente emitido sob forma diluída em outros gases provenientes de escape. O ar exalado contém cerca de 4% deste gás, enquanto os gases de exaustão da indústria petrolífera contém cerca de 13%; no entanto existem outras fontes de CO₂ que emitem concentrações mais elevadas [1, 355].

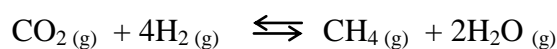
O aumento da concentração de CO₂ é parcialmente contrabalançado pela fotossíntese de plantas e organismos com clorofila, e pelos processos de respiração animal. Além disso os lagos, rios, oceanos e mares também contribuem para a redução de CO₂. Apesar disso, apenas cerca de 40% deste gás consegue ser removido naturalmente [1, 355, 357].

O CO₂ provém das emissões dos automóveis, sistemas de aquecimento e transporte e sectores industriais, mas a maior parte (25% da emissão global) vem das refinarias e centrais geradoras de energia eléctrica [355]. Desta forma, o CO₂ é uma preocupação geral e têm-se desenvolvido tecnologias de modo a reduzir as suas emissões. Ultimamente têm-se procurado obter gás de síntese através da reacção do CO₂ com o metano [89, 359-373]:

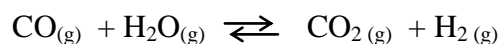


O gás de síntese é um “feedstock” muito importante para a produção de hidrocarbonetos (Síntese de Fisher-Tropsch) e metanol [365], no entanto, como o CO₂ é muito inerte, a reacção requer um alto dispêndio de energia [358, 374].

A hidrogenação do CO₂ para a produção de “feedstocks” petroquímicos (principalmente metanol e metano) tem também sido explorada [375-378]:



todavia o custo elevado do hidrogénio tem limitado muitas aplicações [358, 374]. Por outro lado, a hidrogenação não reduz o efeito de estufa, pois o metano também contribui para esse efeito [379]. Além disso este método não é adequado para reduzir o CO₂ da atmosfera, pois o facto do hidrogénio usado ser normalmente produzido pela reacção do “gás de água”, em que se produz também CO₂:

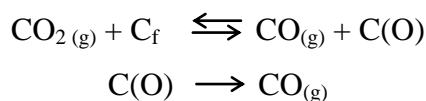


inviabiliza este método de redução [358, 374].

Um outro método relativamente recente é a decomposição de CO₂ usando plasmas, mas as conversões obtidas são no máximo 30% em CO e O₂ [358, 374].

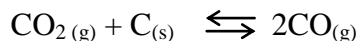
A gaseificação do carvão pode ser usada para reduzir a emissão de CO₂, pois este é convertido em CO [1, 4, 19, 94, 96, 112, 120, 165, 173, 174, 176, 178, 355, 380]. O CO produzido a partir da conversão do carvão pode ser cataliticamente convertido em hidrocarbonetos líquidos ou gasosos, ou metanol e éter dimetílico, que são utilizados como substitutos do gás natural, gasolina e diesel [1, 4, 19]. Recentemente têm-se realizado estudos de gaseificação do carvão com CO₂, em que o aquecimento provém da energia solar, obtendo-se resultados muito promissores [180, 182, 381].

Todos os materiais ricos em carbono podem ser gaseificados com CO₂, de modo a obter CO pela reacção inversa de Boudouard, de acordo com o seguinte mecanismo:



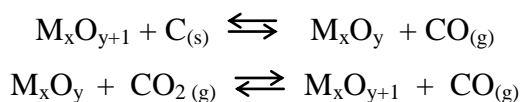
sendo C_f um centro livre do carvão e C(O) um complexo de oxigénio de superfície.

A reacção global (de Boudouard) é:



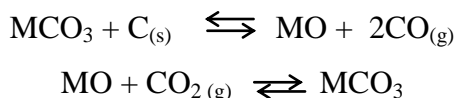
Têm-se usado catalisadores para a gaseificação a baixa temperatura (500°C-700°C), uma vez que a reacção com o CO₂ é extremamente lenta e endotérmica. Os metais de transição, bem como os metais alcalinos e alcalino-terrosos, são catalisadores bastante activos na gaseificação do carvão com CO₂ [94, 95, 99, 100, 106, 116, 117, 165, 167-169, 172-176, 178, 179, 194, 380, 382].

Têm sido propostos alguns mecanismos para explicar os efeitos catalíticos observados. Para os metais de transição, estes mecanismos envolvem reacções de oxidação/redução do catalisador, tal como já foi referido para as reacções com NO e N₂O. De uma maneira geral o mecanismo proposto para a reacção C-CO₂ é:



cuja reacção global é a Boudouard, acima referida.

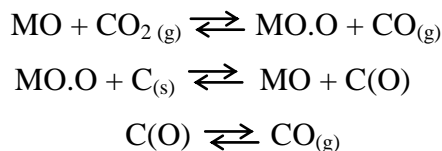
No entanto, para explicar o efeito catalítico observado para os carbonatos de metais alcalino-terrosos na reacção C-CO₂ tem sido proposto o seguinte mecanismo [165, 174, 183]:



cuja reacção global é também idêntica à de Boudouard.

Alternativamente o oxigénio pode ser transferido do carbonato para o carvão, dando origem a um grupo oxigenado (complexo de oxigénio), que se decompõe em CO [380]. Os metais alcalinos quimissorvem o CO₂, promovendo as reacções de transferência de oxigénio [173, 174, 176, 380].

No entanto Kapteijn *et al.* [169], baseando-se no facto de que a energia de activação para a reacção não catalítica não é afectada com a presença dos metais, sugeriram que o papel do catalisador fosse aumentar o número dos centros activos. Os mesmos autores propuseram um mecanismo que considera os óxidos como espécies activas e em que a reacção de gaseificação envolve a transferência de oxigénio, formando-se um peróxido:



Pérez-Florindo *et al.* [174] referem que um mecanismo carbonato-óxido é possível no caso do Ba, mas não para o Ca, em que a dessorção de C(O) é o passo lento da reacção. Para a reacção catalisada por Ca, estes autores também propõem um mecanismo que envolve a formação de um peróxido. O catalisador actua assim como um meio de transporte do CO₂ para a interface catalisador/carvão, dissociando-se. A actividade para a reacção catalisada por Ca aumenta com a dispersão [174].

Na tentativa de entender e propôr um mecanismo para a gaseificação catalítica do carvão com CO₂ (e também com O₂, H₂O e H₂), McKee estudou o efeito da adição de metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição, concluindo que o processo catalítico envolve um ciclo de oxidação-redução [94-96, 101, 183]. O estado de oxidação do metal determina o seu comportamento, e a capacidade do precursor ser reduzido pelo carvão para um estado de oxidação mais baixo, é um factor importante. Igualmente a capacidade do catalisador “molhar” e se espalhar na superfície do carvão, promovendo um maior contacto catalisador/carvão, aumenta a reactividade.

O efeito do catalisador depende assim da concentração, dispersão e mobilidade durante as condições reaccionais. O contacto catalisador/carvão deve ser o maior possível [2, 94, 95, 97, 101, 106, 109, 112, 158, 166, 171, 175, 183, 185, 186]. Em alguns sistemas observaram-se máximos de velocidade da reacção para gamas de temperaturas próximas do ponto de fusão ou próximas da temperatura de Tamman [2, 94, 96, 99, 101, 112, 116, 168].

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos para a gaseificação com CO₂ do carvão original e impregnado com vários catalisadores metálicos e respectivas misturas binárias. Efectuaram-se ensaios termogravimétricos obtendo-se energias de activação e ordens de reacção. Também se efectuaram ensaios de adsorção. Foram realizados ensaios a temperatura programada e difracção de raios X para os sistemas catalíticos e misturas binárias mais activas. Compararam-se as capacidades de adsorção e a conversão a temperatura programada para o carvão comercial e o carvão obtido a partir de resíduos. Os resultados obtidos apresentam-se a seguir.

6.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Realizaram-se alguns ensaios de adsorção com o carvão impregnado com 4%Ba, Co, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Pb e V, entre 20°C e 100°C. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 6.1 (valores no Anexo C, Tabela C.29).

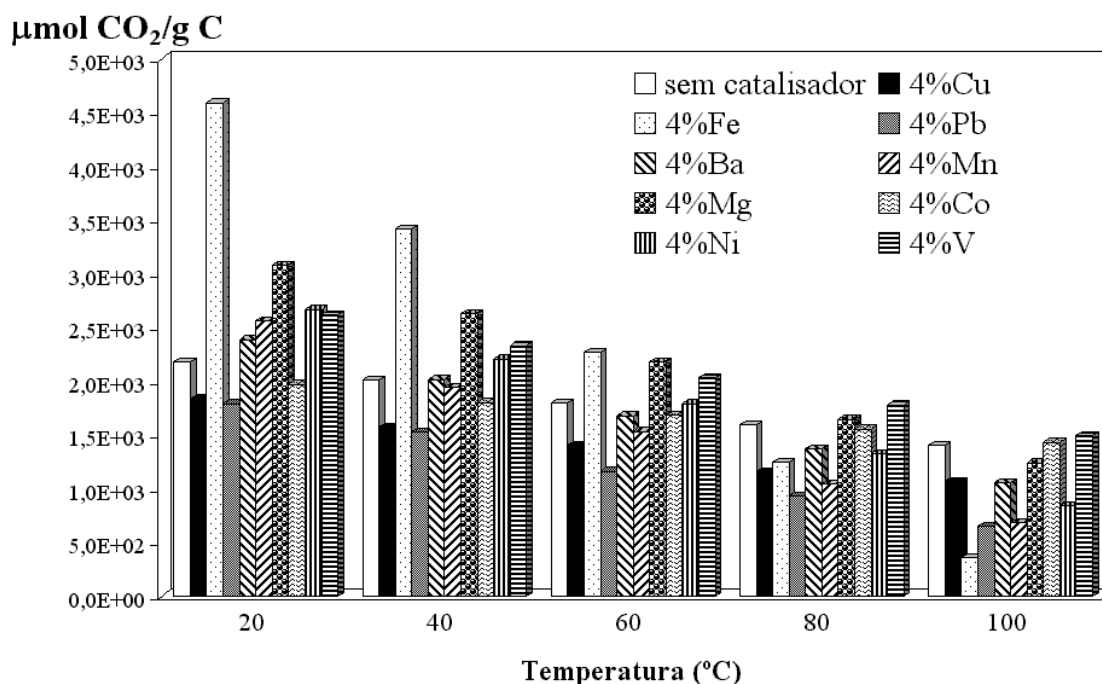


Figura 6.1. - Adsorção de CO₂ para vários sistemas catalíticos e não catalítico, a diferentes temperaturas.

Verifica-se que a adição de um metal aumenta a capacidade de adsorção, com excepção das amostras impregnadas com Pb, Co e Cu. A quantidade adsorvida diminui com o aumento da temperatura.

As amostras impregnadas com Fe, Mg, Ni e V são as que têm maior capacidade de adsorção. Ao contrário do que foi observado em NO e N₂O, a adsorção de CO₂ aumenta com a dispersão. O mesmo comportamento foi observado por Linares-Solano *et al.* [186].

Fizeram-se ainda ensaios de adsorção a 20°C com as misturas binárias, verificando-se a inexistência de efeitos sinérgicos, ou seja, a capacidade de adsorção das misturas é a soma das capacidades de adsorção dos catalisadores individuais que as compõem (valores no Anexo C, Tabela C.30).

6.3. ESTUDOS CINÉTICOS

Realizaram-se ensaios termogravimétricos com o carvão comercial sem catalisador e impregnado com vários metais e respectivas misturas binárias, usando CO_2 , com vista a determinar os parâmetros de Arrhenius. Efectuaram-se ainda ensaios, a 600°C e a 900°C , variando a pressão de CO_2 , com vista à obtenção da ordem de reacção.

6.3.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS

Efectuaram-se ensaios termogravimétricos, isotérmicos, usando carvão sem catalisador e impregnado com 4% Ba, Co, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Pb e V. As Figuras 6.2. e 6.3. apresentam as curvas de variação de peso (W), normalizado pela massa de carvão após o tratamento (W_0), ao longo do tempo, a várias temperaturas, para a reacção não catalítica e catalisada por Ni, respectivamente.

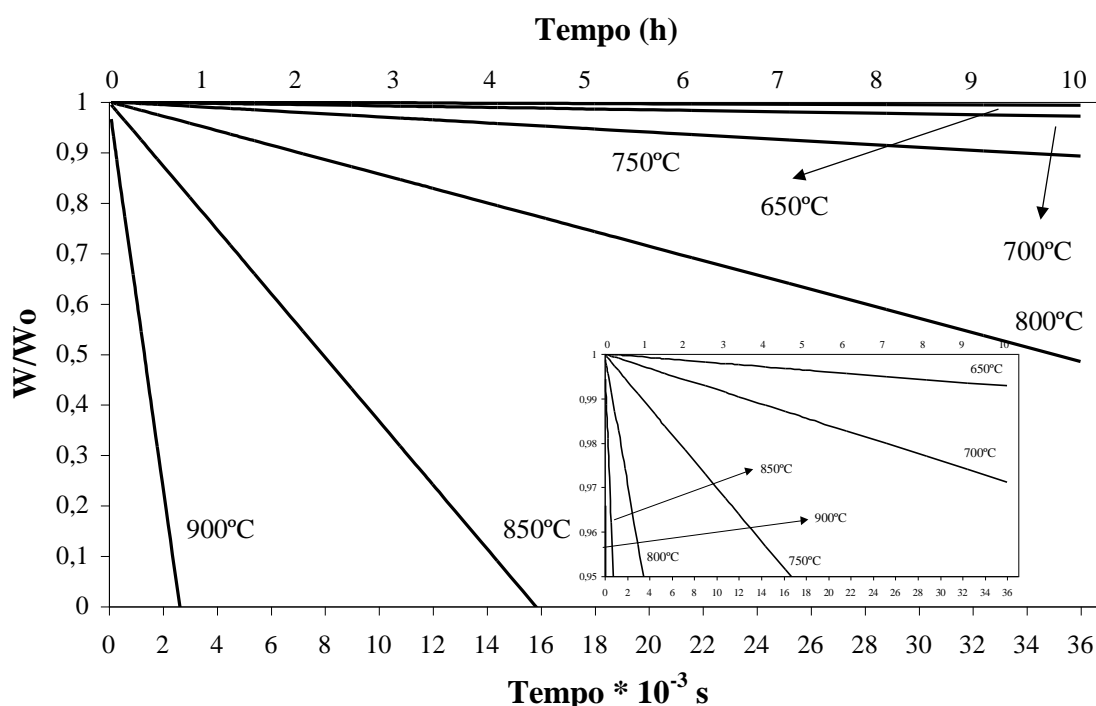


Figura 6.2. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando CO_2 .

A Figura 6.2. mostra que a velocidade da reacção não catalítica, tal como foi observado para as reacções C-NO e C- N_2O , é constante até à conversão total do carvão, sugerindo que há actividade catalítica devido à presença de minerais no carvão (1%). Não foi possível medir-se

a velocidade abaixo de 650°C por ser muito baixa. A reacção é de ordem zero relativamente ao carvão.

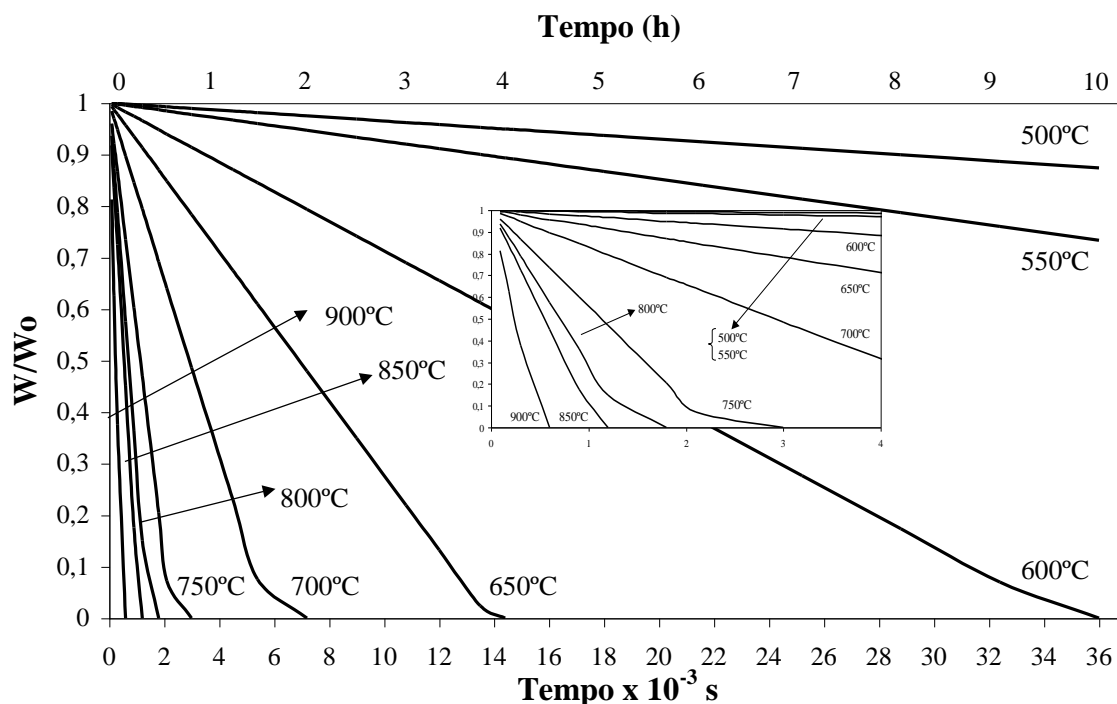


Figura 6.3. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Ni, usando CO₂.

A Figura 6.3 mostra que a velocidade de reacção é constante até 80% de conversão, para a reacção catalisada por 4%Ni. Para conversões superiores há uma diminuição drástica da actividade catalítica. O aumento do tamanho das partículas de catalisador com a temperatura e com o tempo (sinterização) diminuem a interacção deste com o carvão, desfavorecendo as reacções de oxidação/redução. Tal como se observou para os outros sistemas gasosos estudados, a reacção é de ordem zero relativamente ao carvão.

Para os outros sistemas catalíticos, observaram-se comportamentos semelhantes, independentemente dos catalisadores e misturas estudados. Estes resultados encontram-se no Anexo D, Figuras D.27 a D.39.

As Figuras 6.4 e 6.13 representam os gráficos de Arrhenius obtidos para as reacções não catalítica e catalisadas pelos vários catalisadores estudados. Os valores de velocidade inicial encontram-se no Anexo C, Tabela C.31. No Anexo E, Figura E.5, encontra-se também um gráfico conjunto de todas estas curvas.

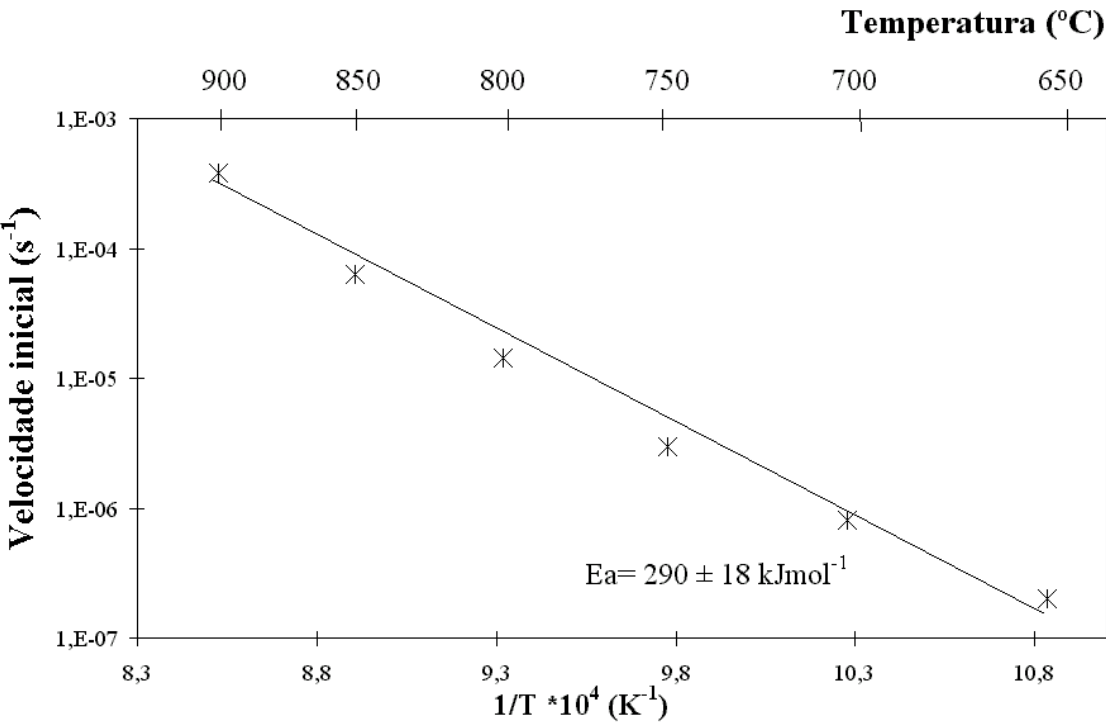


Figura 6.4. – Curva de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador, usando CO_2 .

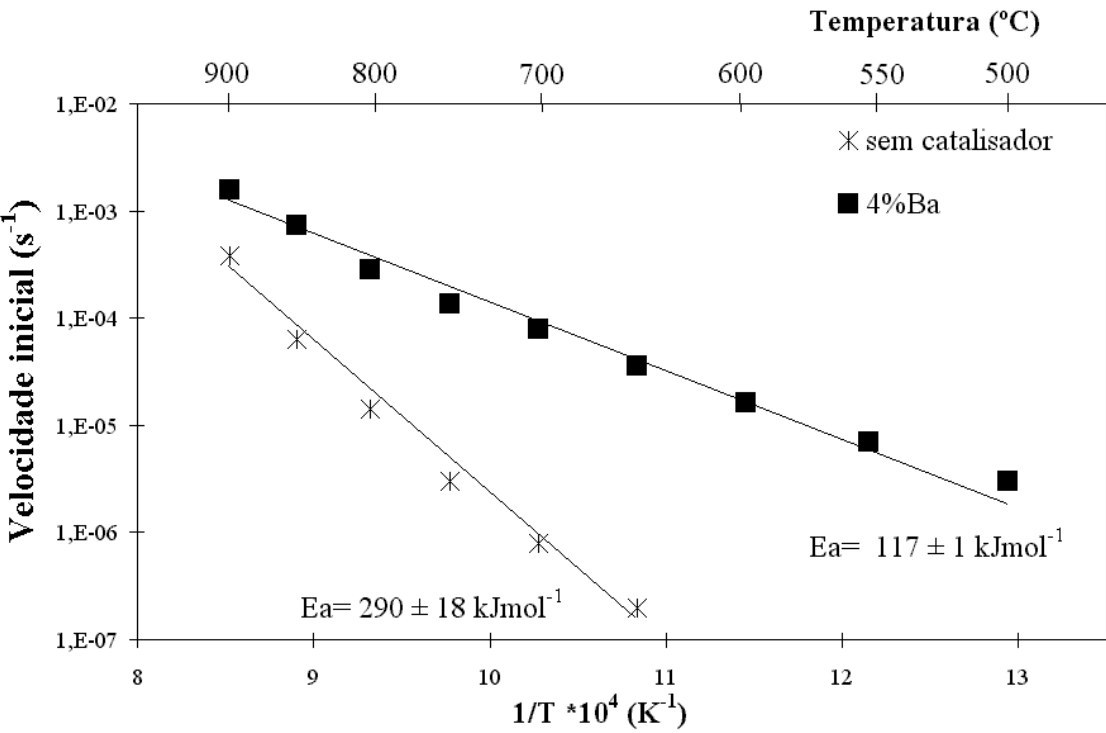


Figura 6.5. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ba, usando CO_2 .

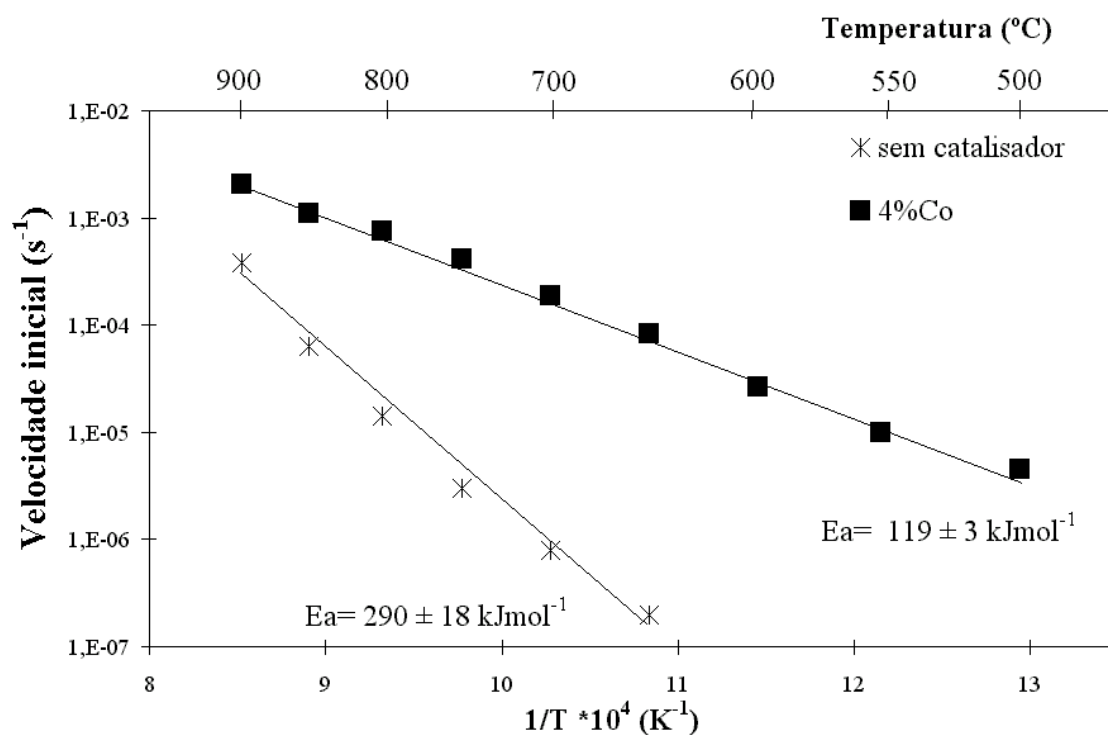


Figura 6.6. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4% Co, usando CO₂.

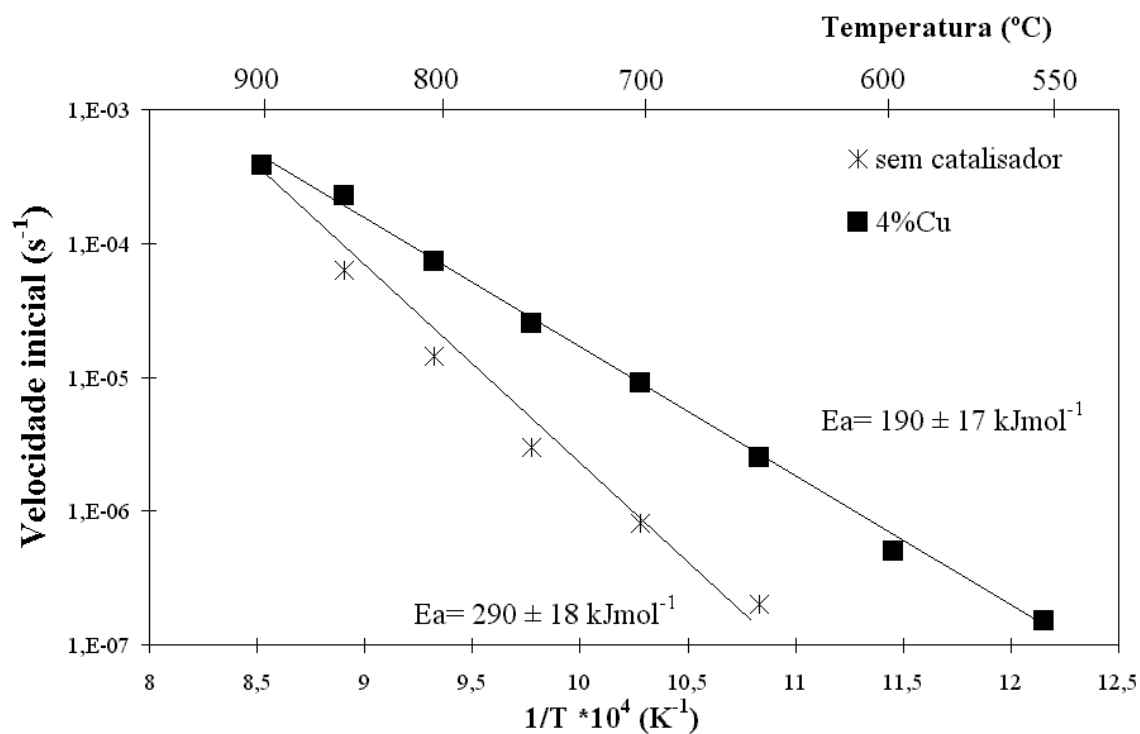


Figura 6.7. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4% Cu, usando CO₂.

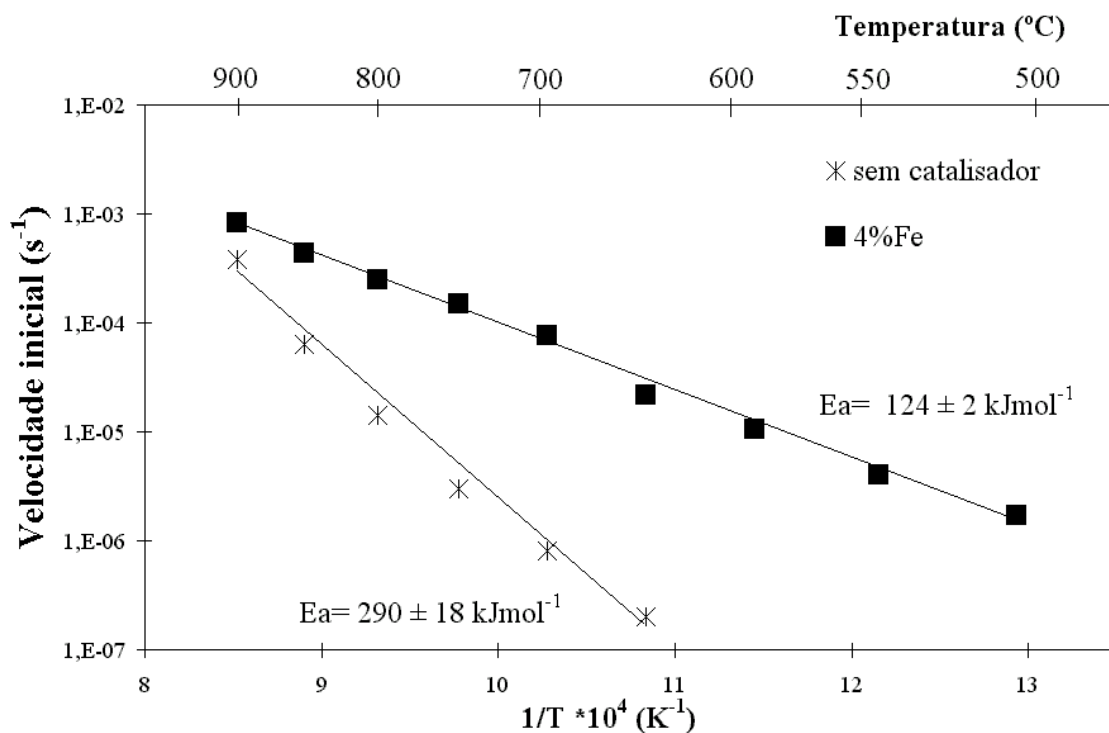


Figura 6.8. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4% Fe, usando CO_2 .

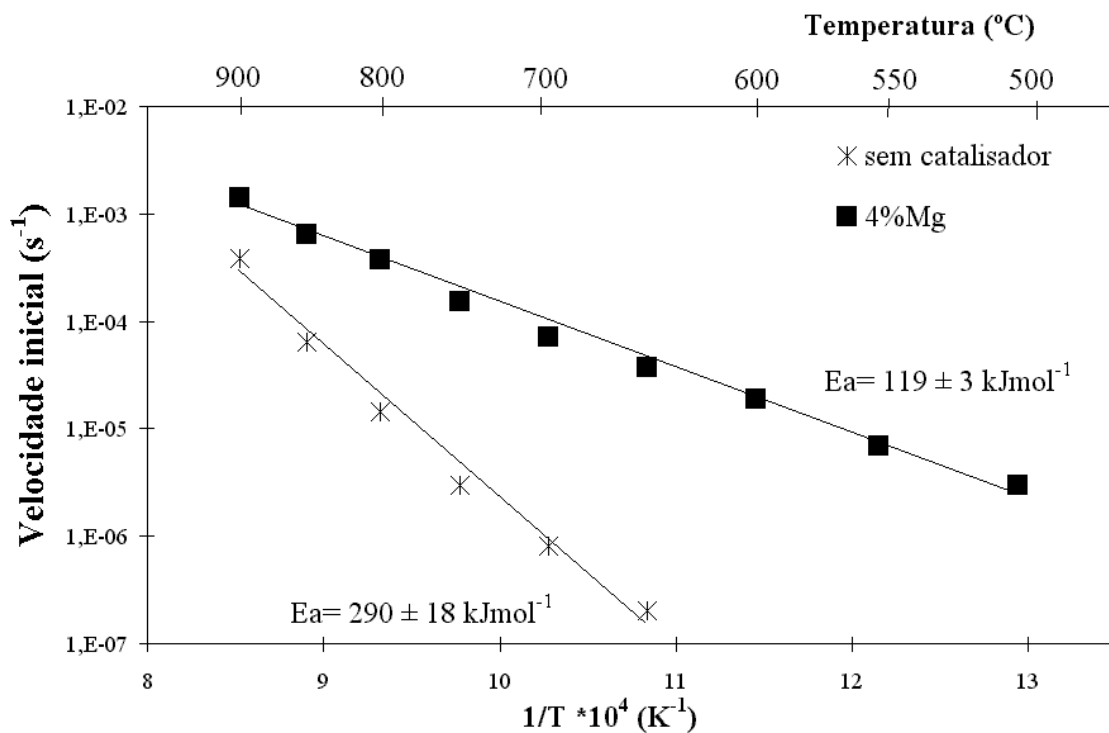


Figura 6.9. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4% Mg, usando CO_2 .

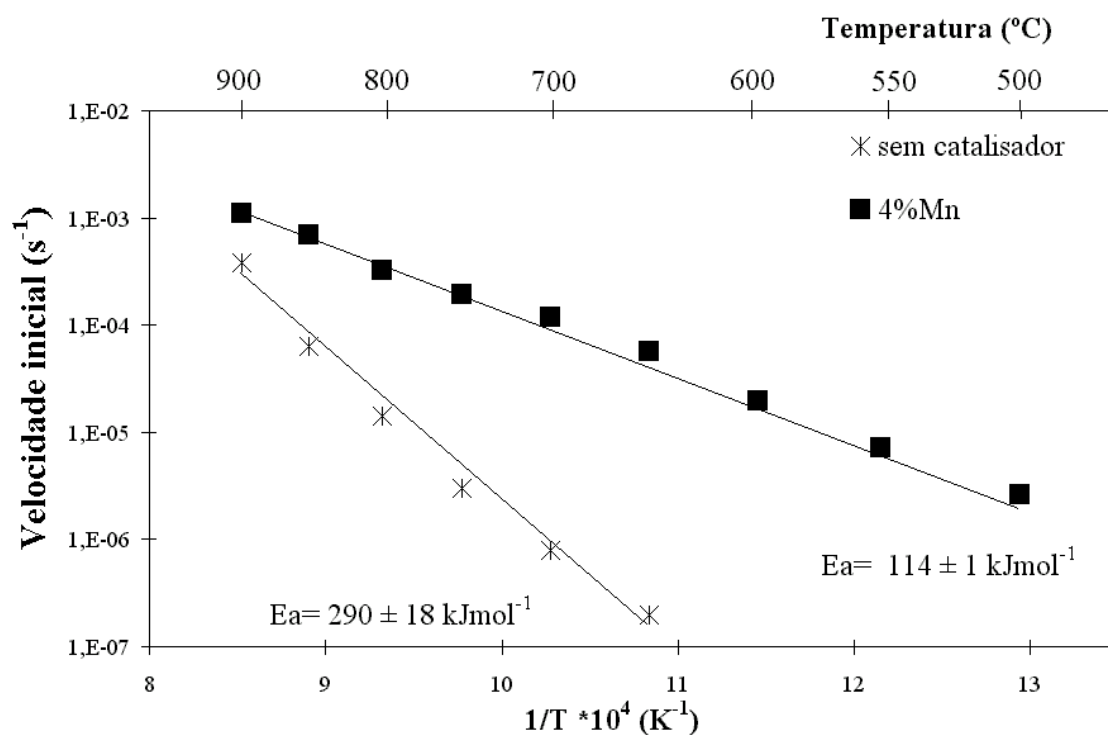


Figura 6.10. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Mn, usando CO₂.

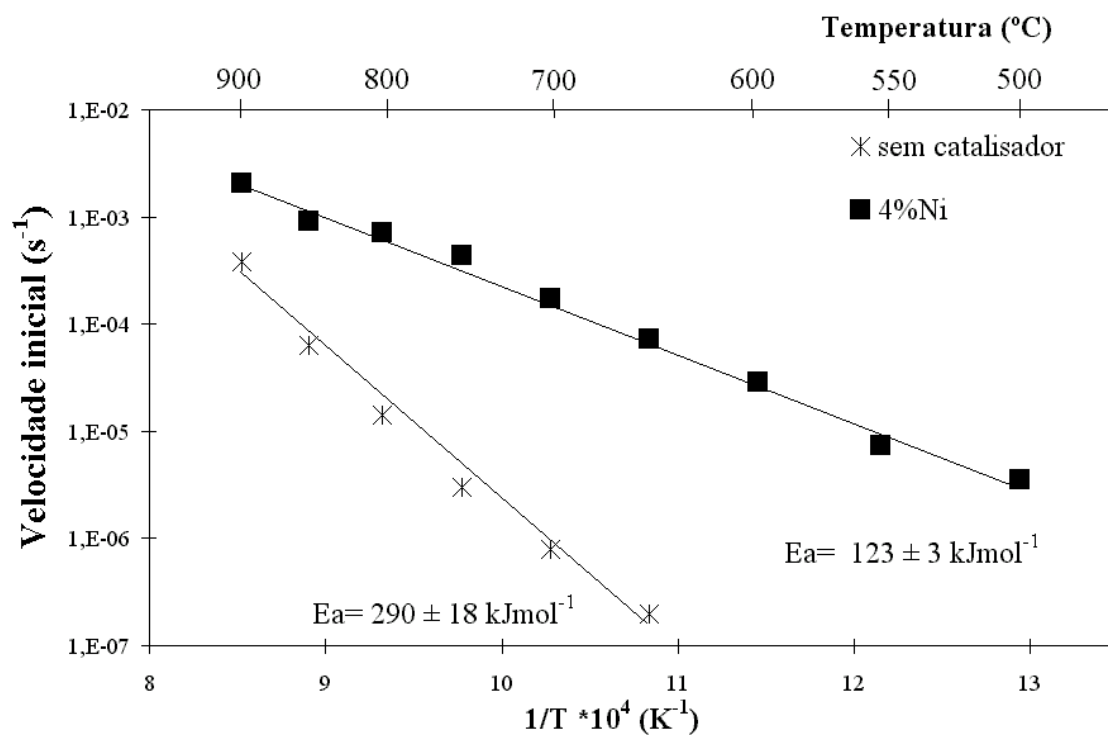


Figura 6.11. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Ni, usando CO₂.

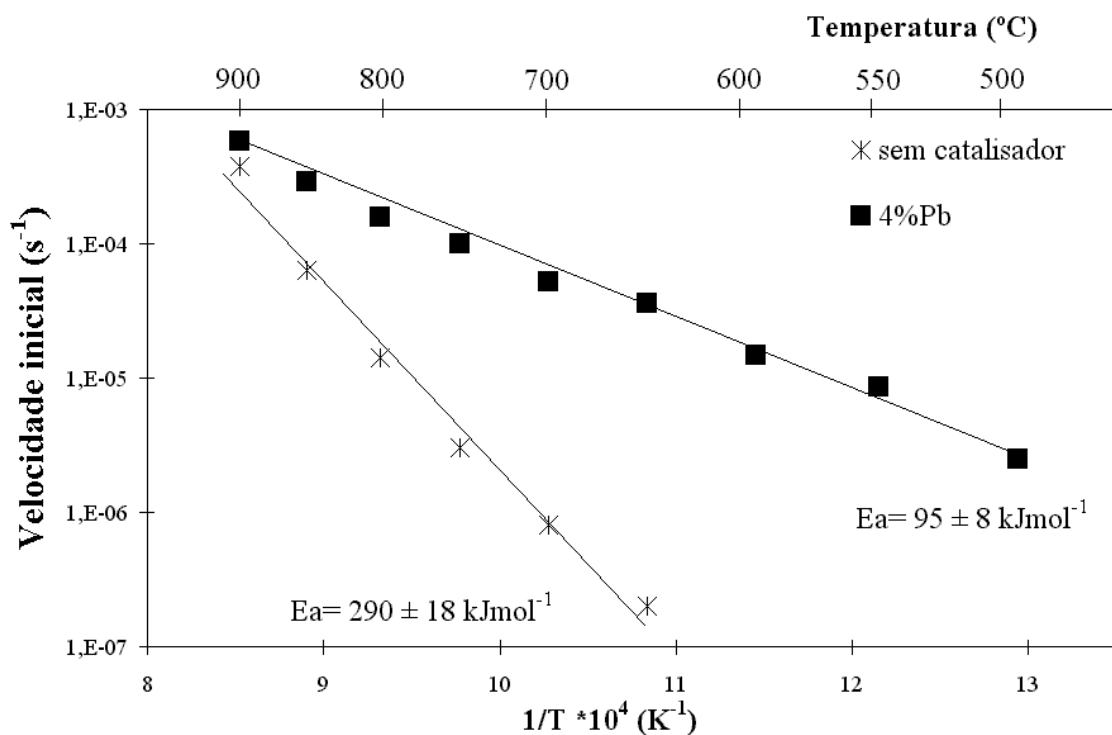


Figura 6.12. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%Pb, usando CO_2 .

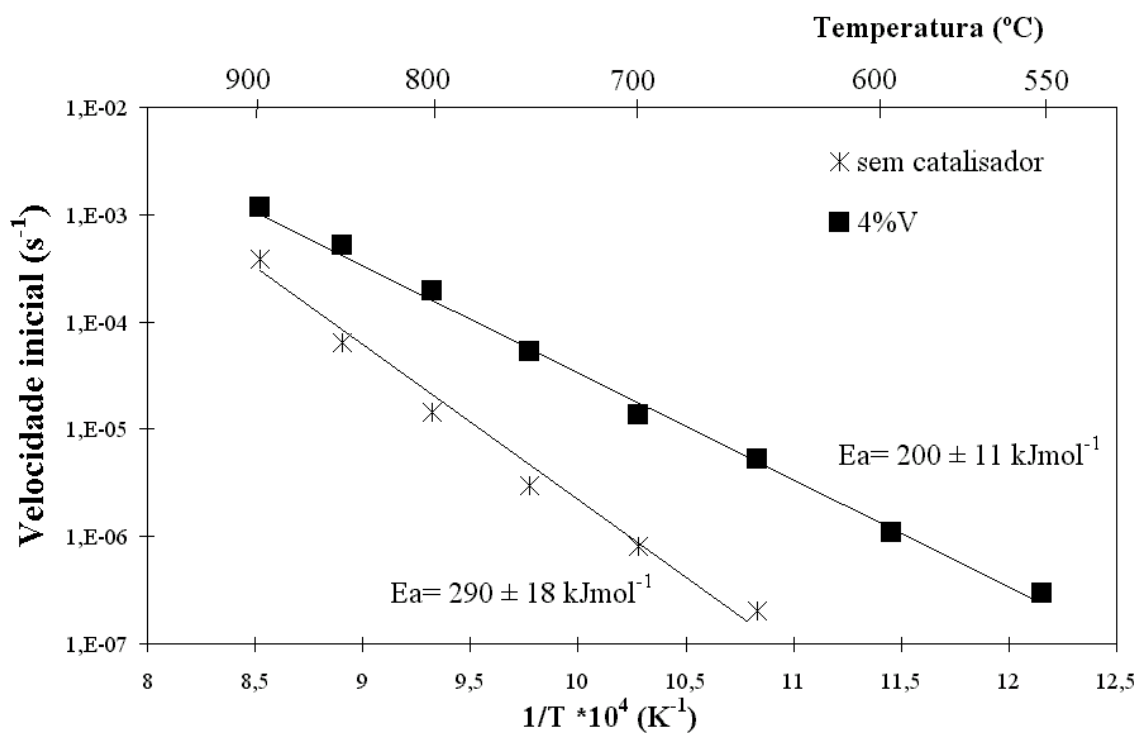


Figura 6.13. – Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnado com 4%V, usando CO_2 .

Verifica-se que todos os catalisadores são bastante activos a baixas temperaturas (500°C-750°C), sendo o Ni e o Co os mais activos. Estes resultados estão de acordo com o que vem publicado na literatura [96, 97, 112, 165, 169, 174, 180,183].

O valor obtido para a energia de activação da reacção não catalítica está de acordo com os valores obtidos por outros autores [39, 102, 169, 171, 174].

Todos os sistemas catalíticos estudados provocaram uma diminuição na energia de activação entre 500°C e 800°C. Outros autores verificaram que a energia de activação para a reacção não catalítica não era alterada pela adição de um catalisador, sugerindo que o catalisador apenas aumentava o número de centros activos [169, 174]. Silva e Lobo [171] porém verificaram um decréscimo da energia de activação na reacção catalisada por Mo (cerca de 130 kJmol⁻¹), comparando com a energia da reacção não catalítica (272 kJmol⁻¹ até 750°C).

Observa-se que as energias de activação para as reacções catalíticas são inferiores ao valor obtido sem catalisador. Tal pode ser explicado com uma alteração de mecanismo e/ou de passo controlador quando se passa do carvão sem catalisador para o carvão com catalisadores.

Num estudo recente Aarna e Suuberg [181] verificaram a existência de dois regimes cinéticos para a reacção do carvão com CO₂, consoante a temperatura. Estes autores obtiveram valores de energia de activação entre 34 e 74 kJmol⁻¹, numa gama de temperaturas entre 500°C e 650°C, correspondendo a um processo de gaseificação onde a dessorção era o passo controlador, dando-se nesse caso a dessorção de um grupo de complexos de superfície menos estáveis. Em contraste, valores entre 111 e 194 kJmol⁻¹ foram obtidos pelos mesmos autores para uma gama de temperaturas entre 650°C e 800°C, onde a quimissorção de CO₂ é o passo controlador da velocidade de reacção [181].

Realizaram-se ainda alguns ensaios de gaseificação a 600°C e a 900°C, para as misturas binárias, de modo a verificar a existência de efeitos sinérgicos (estes valores encontram-se nas Tabelas C.33 e C.34 do Anexo C). A maioria das misturas apresentou uma velocidade inicial de gaseificação apenas semelhante à adição das velocidades iniciais dos catalisadores

individuais. Exceptuam-se alguns casos em que existem efeitos sinérgicos bastante significativos para as misturas 4%Cu+4%V, 4%Fe+4%V, 4%Mg+4%V e 4%Fe+4%Ba.

A presença de V ou Ba, em algumas das misturas, aumenta a reactividade catalítica. Conforme se verificou no Capítulo 3, o Ba e o V são catalisadores em que pelo menos uma das fases funde. O aumento das propriedades “molhantes” do catalisador na superfície do carvão promove a interacção catalisador/carvão [2, 94, 95, 97, 101, 106, 109, 112, 158, 166, 171, 175, 183, 185].

As Figuras 6.14 a 6.18 apresentam as curvas de Arrhenius, para as misturas binárias mais activas e respectivos catalisadores individuais que as compõem. No Anexo C, Tabela C.35, encontram-se os valores das velocidades iniciais de gaseificação. No Anexo E, Figura E.6, encontra-se um gráfico conjunto destas curvas.

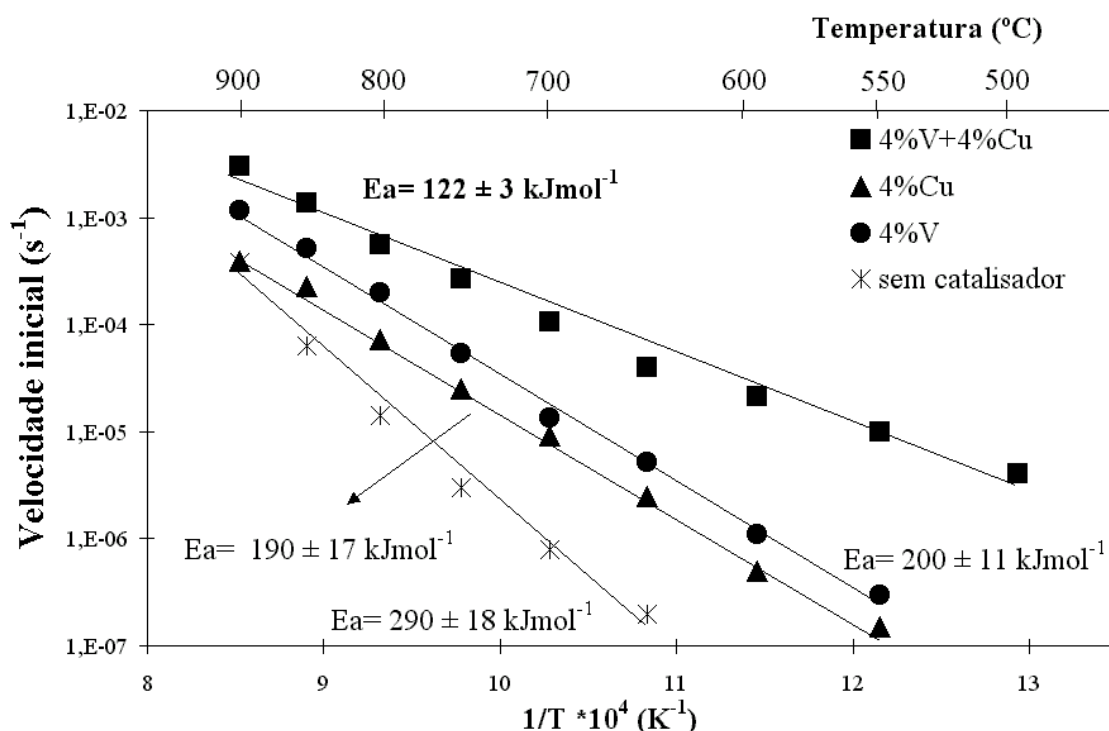


Figura 6.14. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Cu+4%V e sistemas com 4%Cu, 4%V e não catalítico, em CO_2 .

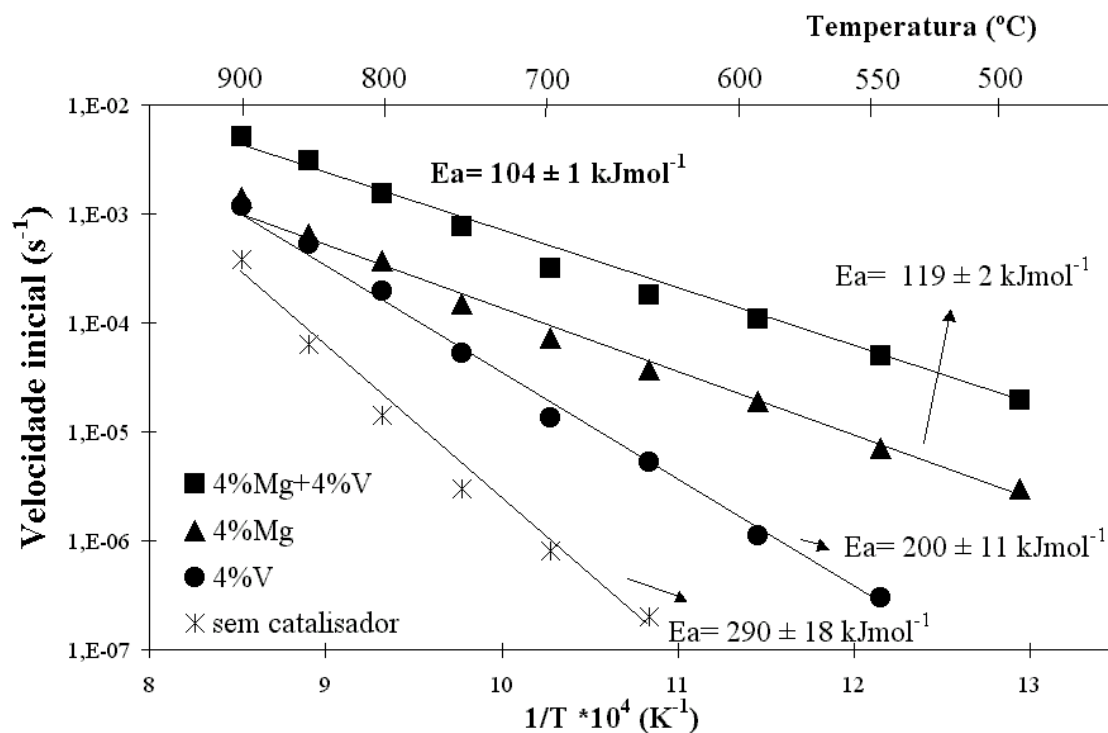


Figura 6.15. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Mg+4%V e sistemas com 4%Mg, 4%V e não catalítico, em CO₂.

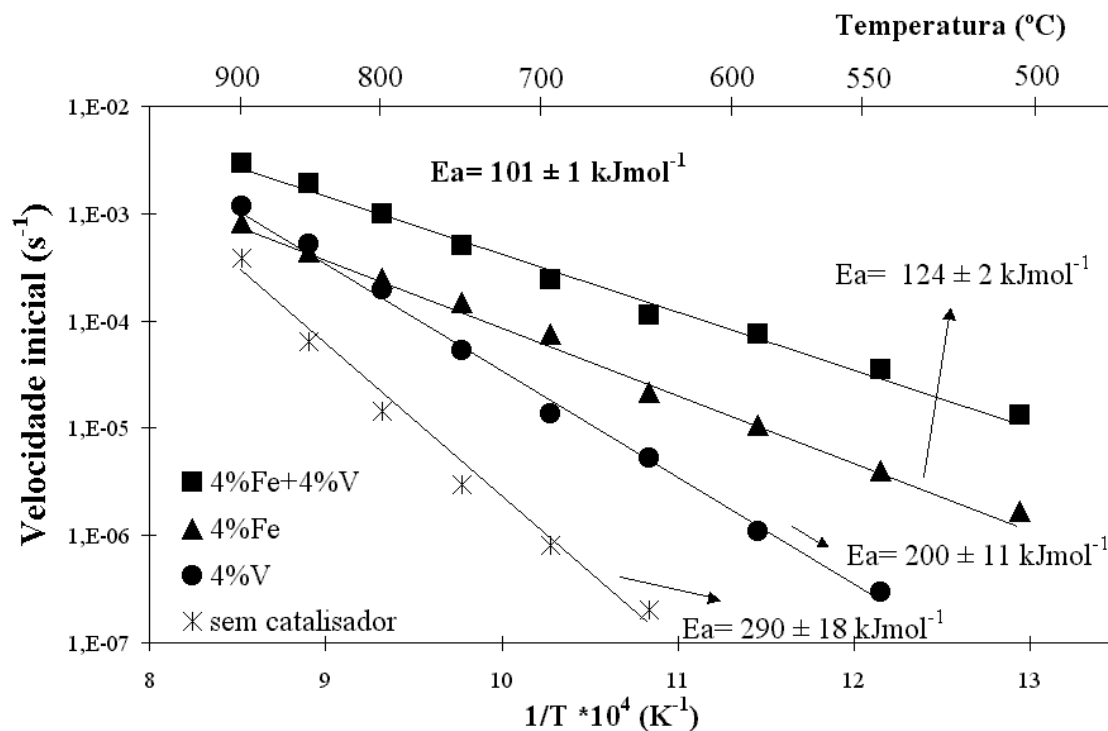


Figura 6.16. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Fe+4%V e sistemas com 4%Fe, 4%V e não catalítico, em CO₂.

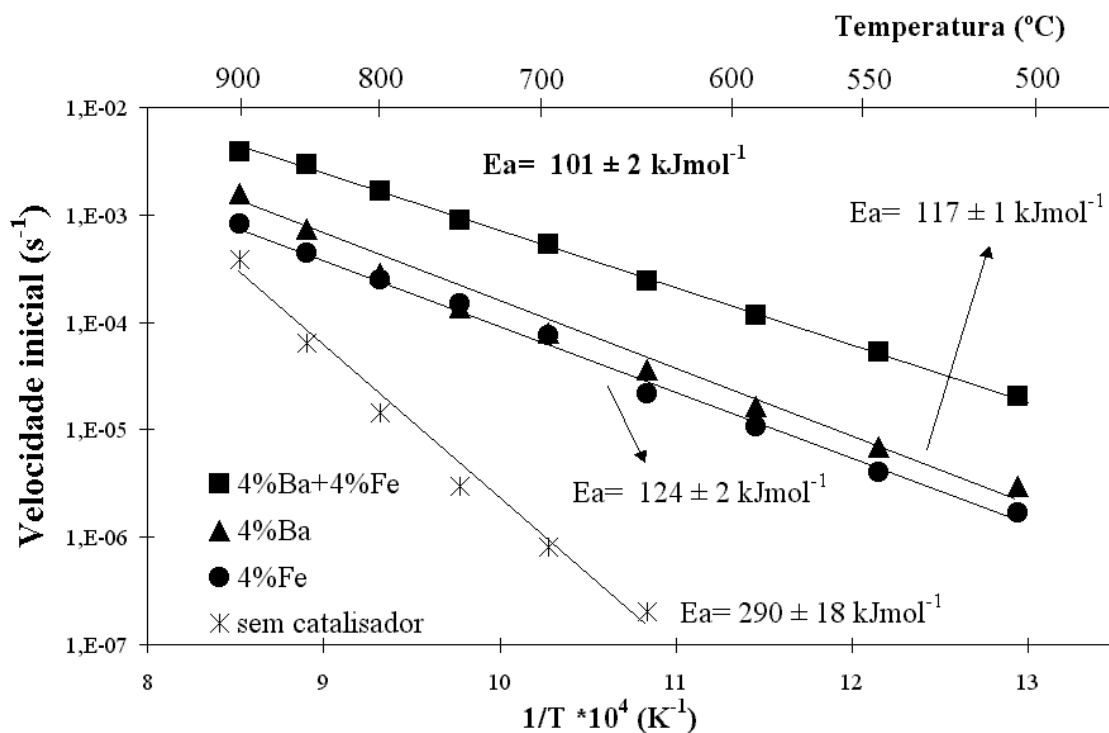


Figura 6.17. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%Fe e sistemas com 4%Ba, 4%Fe e não catalítico, em CO_2 .

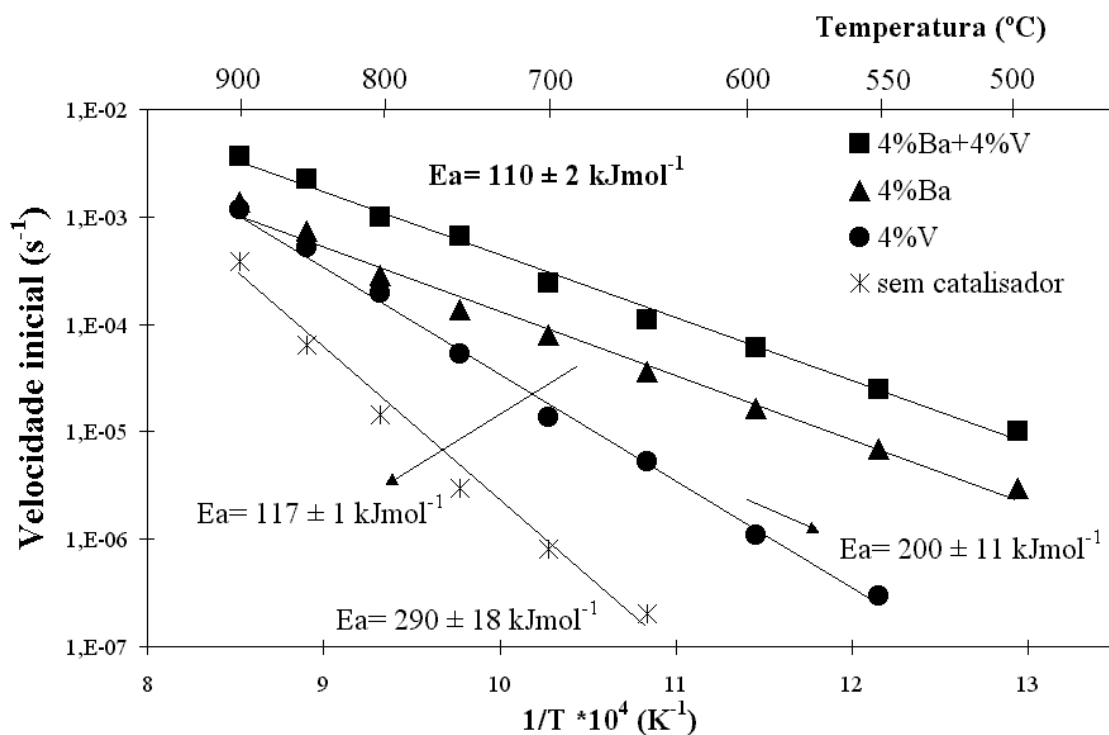


Figura 6.18. - Curvas de Arrhenius para a mistura binária de 4%Ba+4%V e sistemas com 4%Ba, 4%V e não catalítico, em CO_2 .

Verifica-se assim que as misturas exibem maior actividade catalítica que os catalisadores individuais. Os valores obtidos para as energias de activação são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para os sistemas monometálicos. No caso dos sistemas com Cu e Fe verifica-se um decréscimo acentuado da energia de activação pela adição de outro catalisador.

Pelos resultados obtidos para a reacção com CO₂, verificou-se que as misturas que exibiram os maiores efeitos sinérgicos são as misturas que têm V. Vários autores verificaram que o V₂O₅ funde e “molha” a superfície do carvão [94, 106, 109, 175]. Tal foi verificado nos ensaios de difracção de raios X em azoto e também em CO₂, conforme se verá adiante. Com o aumento de temperatura, os picos tornaram-se menos intensos para ambos os óxidos, sugerindo que o catalisador funde e se dispersa na superfície do carvão, melhorando o contacto catalisador/carvão. A redução de V₂O₅ a V₆O₁₃ reduz o ponto de fusão do catalisador (de 670°C no caso do V₂O₅, para 600°C no caso do V₆O₁₃) e promove a dispersão na superfície do carvão [94, 106, 109, 175]. No Capítulo 3 verificou-se que o V tem uma dispersão da ordem dos 50% e 60%.

A mistura de 4%Ba+4%Fe também exhibe um efeito sinérgico significativo. O efeito do Ba foi já discutido nos capítulos anteriores. Baker *et al.* mostraram que o BaO possui a capacidade de se fundir e espalhar na reacção de oxidação da grafite, ocorrendo a gaseificação por recessão de arestas [97]. A fusão deste catalisador foi também observada nos estudos de difracção de raios X em atmosfera inerte (Capítulo 3).

6.3.2. ORDENS DE REACÇÃO RELATIVAMENTE AO CO₂

Determinaram-se as ordens de reacção, a 600°C e a 900°C, para a reacção não catalítica, obtendo-se ordem 1 a 900°C. No entanto a 600°C, obteve-se ordem 0, mas devido às limitações da técnica experimental, este valor não é significativo.

Para a reacção catalítica, a ordem é 1 (Tabela C.39 do Anexo C) a ambas as temperaturas. Valores semelhantes foram obtidos por outros autores, com diferentes catalisadores [171].

6.4. ENSAIOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS X *IN SITU*

Pretendeu-se identificar as fases presentes em condições reaccionais nos ensaios termogravimétricos e de reacção a temperatura programada.

As Figuras 6.19 a 6.32 apresentam os difractogramas obtidos a várias temperaturas, para os sistemas impregnados com um só catalisador, bem como para as misturas binárias que exibiram os maiores efeitos sinérgicos. Não se apresentam os ensaios à temperatura ambiente e após o pré-tratamento (em atmosfera inerte) uma vez que os mesmos se encontram no Capítulo 3.

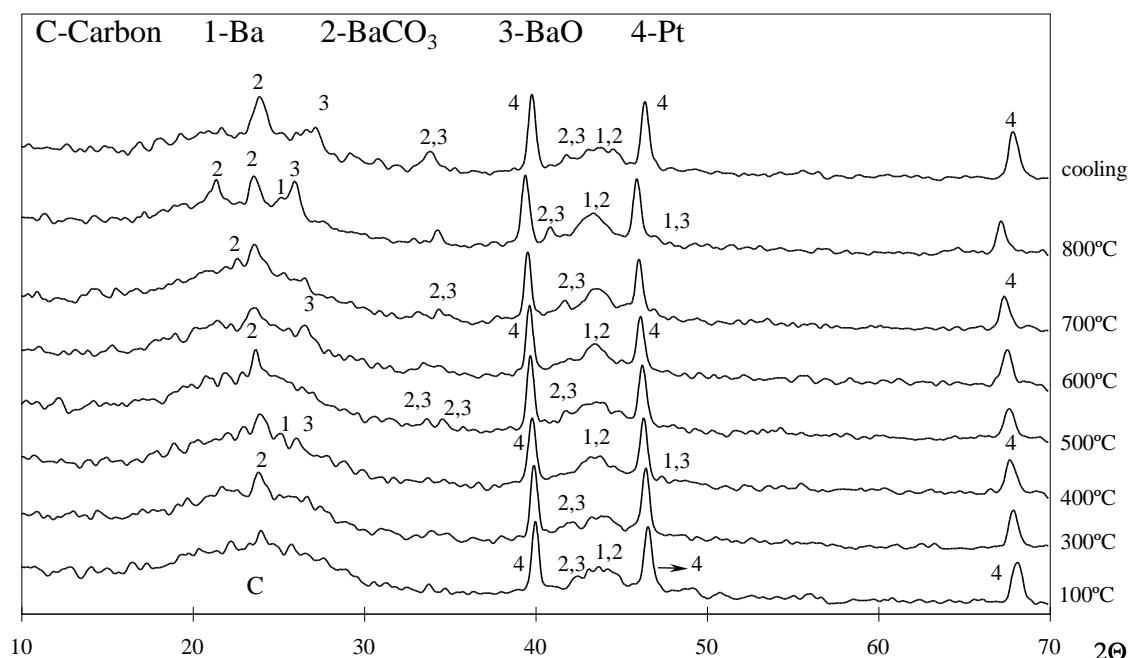


Figura 6.19. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Ba usando CO_2 .

Para a amostra impregnada com 4%Ba (Figura 6.19) muitas das riscas são quase coincidentes. Todas as fases se mantêm presentes até 800°C e após arrefecimento da amostra (cooling). O pico atribuído ao BaCO_3 (a $2\theta \approx 23^\circ$) torna-se mais intenso e mais largo após o arrefecimento, o que parece sugerir que houve diminuição do tamanhos destas partículas.

Alguns picos mostram desvios para valores de 2θ mais baixos à medida que a temperatura aumenta o que revela uma expansão da rede cristalina. Os picos referentes à platina aparecem também no difractograma. A sua presença pode dever-se à exposição do porta-amostras ao

feixe de raios X quando o carvão se gaseifica e também às diferentes formas como se compactou a amostra no porta-amostras.

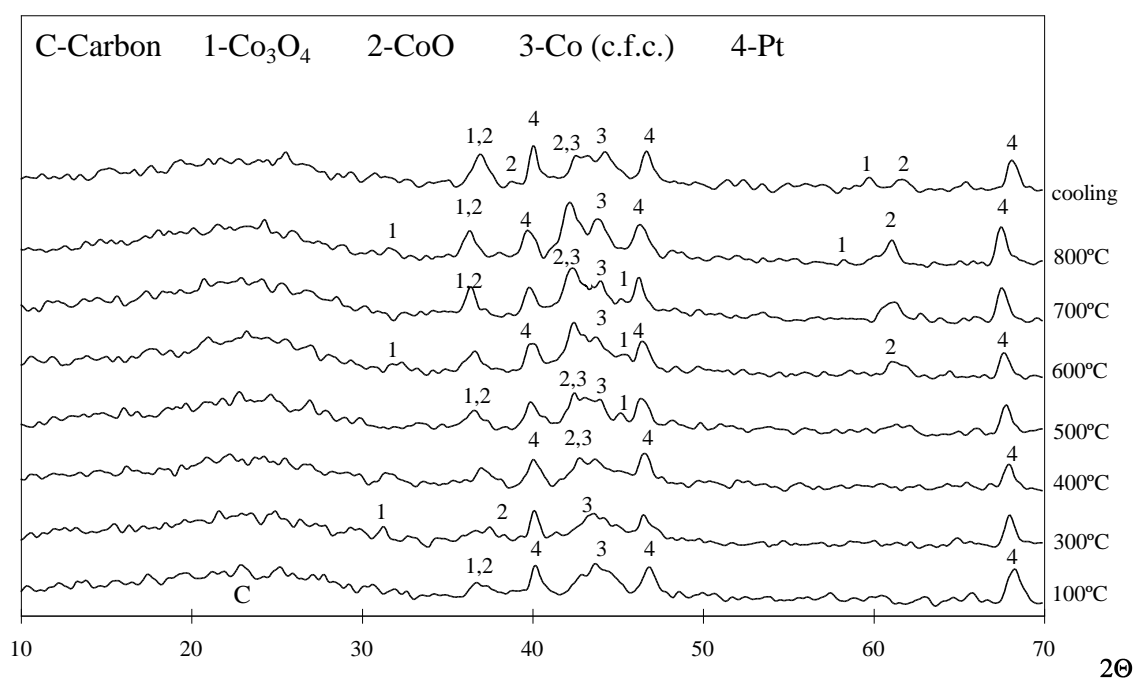


Figura 6.20. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Co usando CO₂.

As fases detectadas na amostra impregnada com 4%Co (Figura 6.20) foram Co₃O₄, CoO, Co. À medida que a temperatura aumenta verifica-se uma melhor definição dos picos de CoO e Co (c.f.c.), à custa do aumento do tamanho das partículas.

Para a amostra impregnada com 4%Cu (Figura 6.21), verifica-se que a maioria dos picos referentes ao CuO deixa de ser visível a 600°C, e os que existem são pequenos e pouco resolvidos. Este óxido parece ser reduzido a Cu metálico. O CuO reaparece após o arrefecimento da amostra, sugerindo que a interacção do catalisador/carvão diminuiu, provocando a oxidação do Cu. Com o aumento da temperatura parece haver um aumento do tamanho de partículas do metal.

As fases presentes na amostra impregnada com 4%Fe foram Fe₂O₃ e Fe₃O₄ (Figura 6.22). Com o aumento da temperatura parece haver aumento do tamanho das partículas.

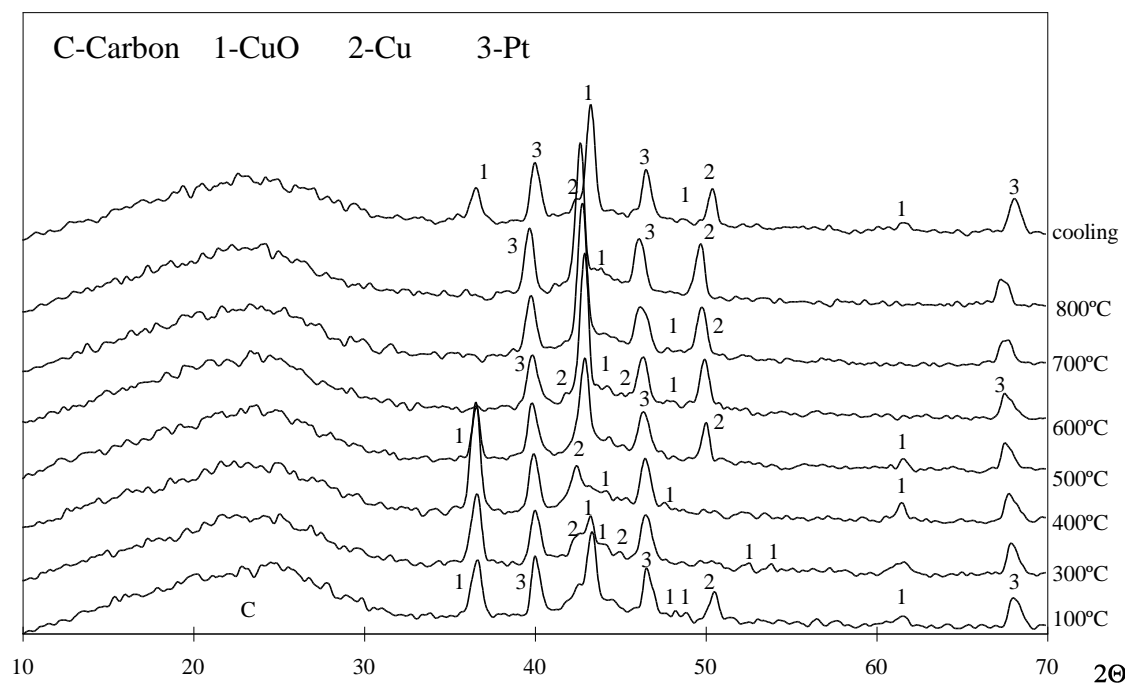


Figura 6.21. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Cu usando CO₂.

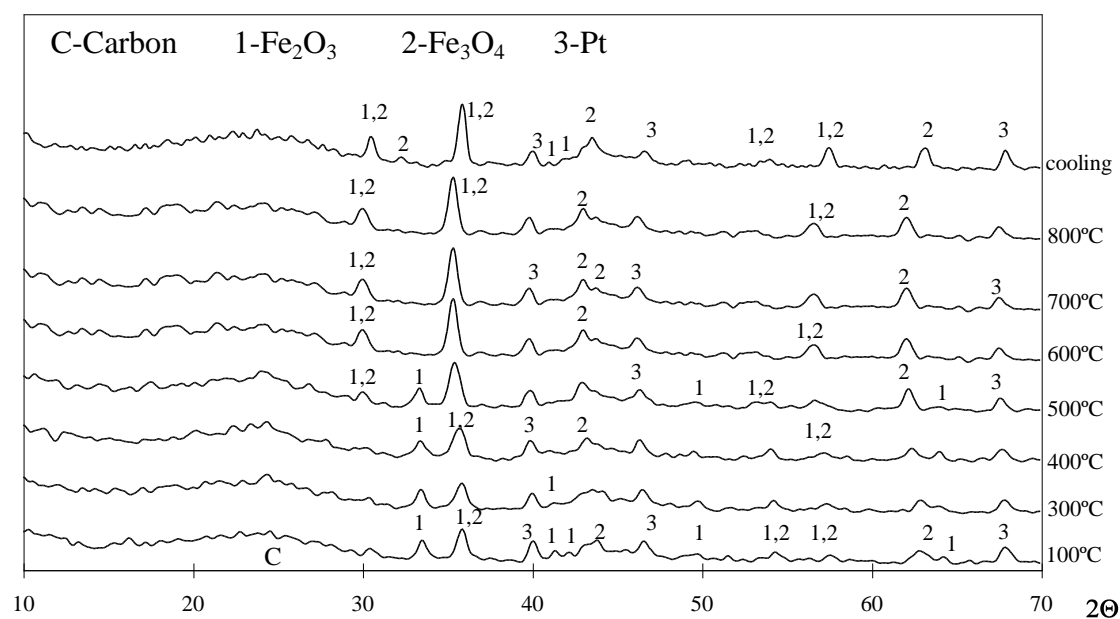


Figura 6.22. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Fe usando CO₂.

A Figura 6.23 mostra o difractograma da amostra com 4%Mg. Torna-se difícil a identificação dos compostos pois as riscas características sobrepõem-se na maioria dos casos. À medida que a temperatura aumenta, observa-se um aumento do tamanho das partículas.

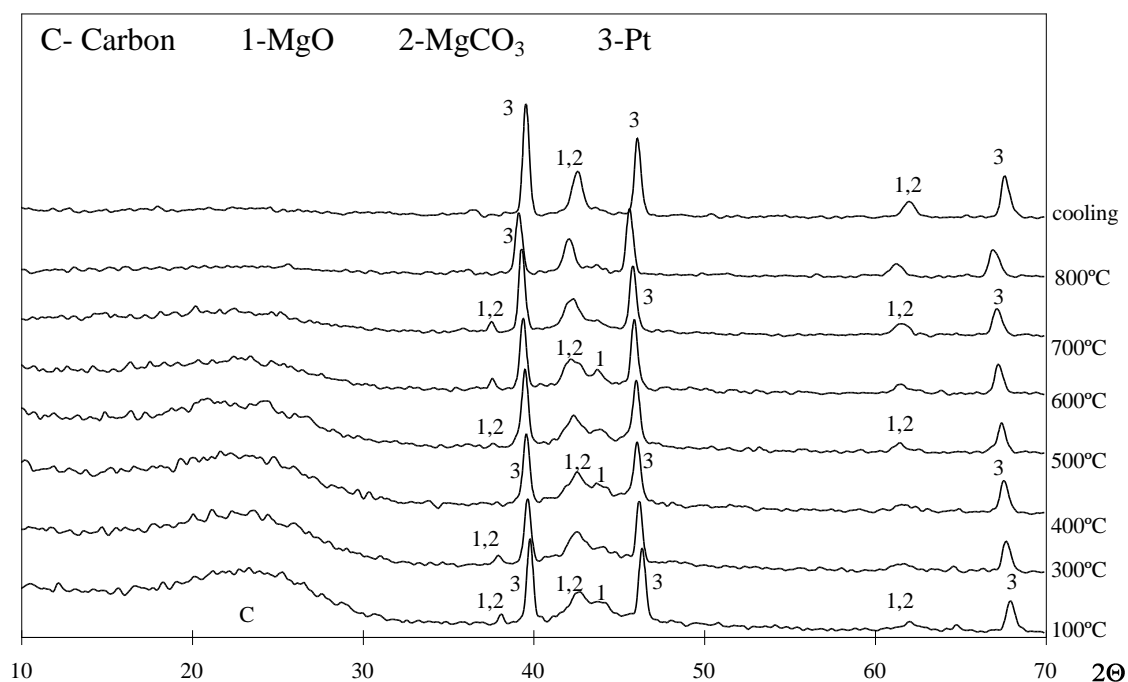


Figura 6.23. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Mg usando CO₂.

Para a amostra impregnada com 4%Mn (Figura 6.24) observa-se a presença de Mn₃O₄ e MnO₂. O aumento da intensidade dos picos, com o arrefecimento da amostra, sugere que houve fusão do catalisador.

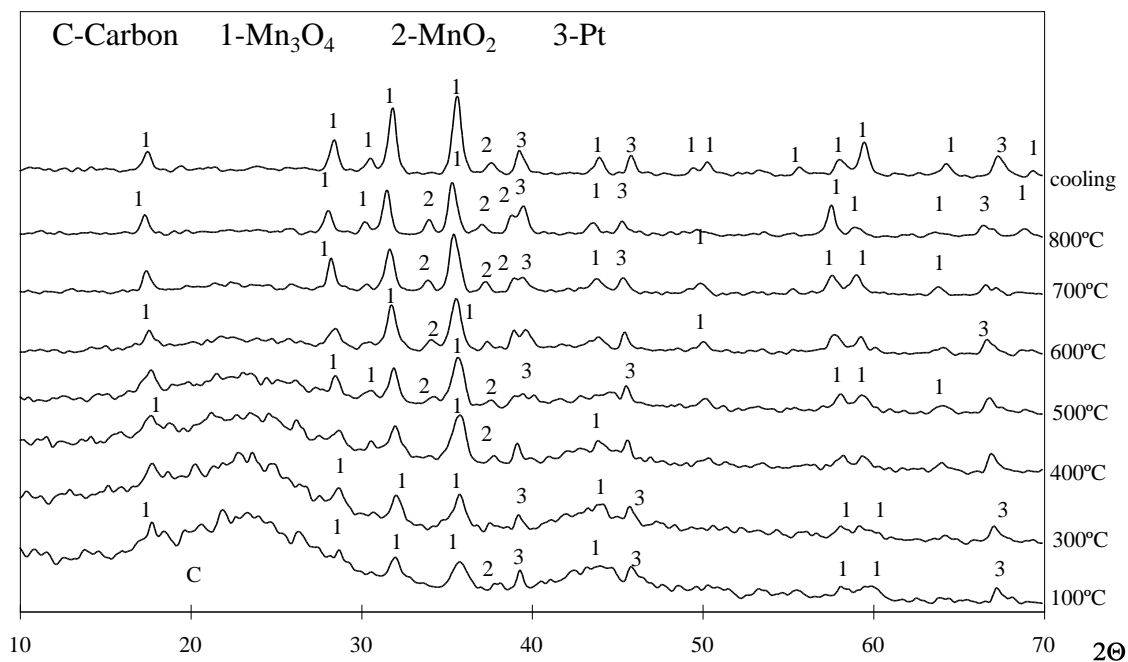


Figura 6.24. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Mn usando CO₂.

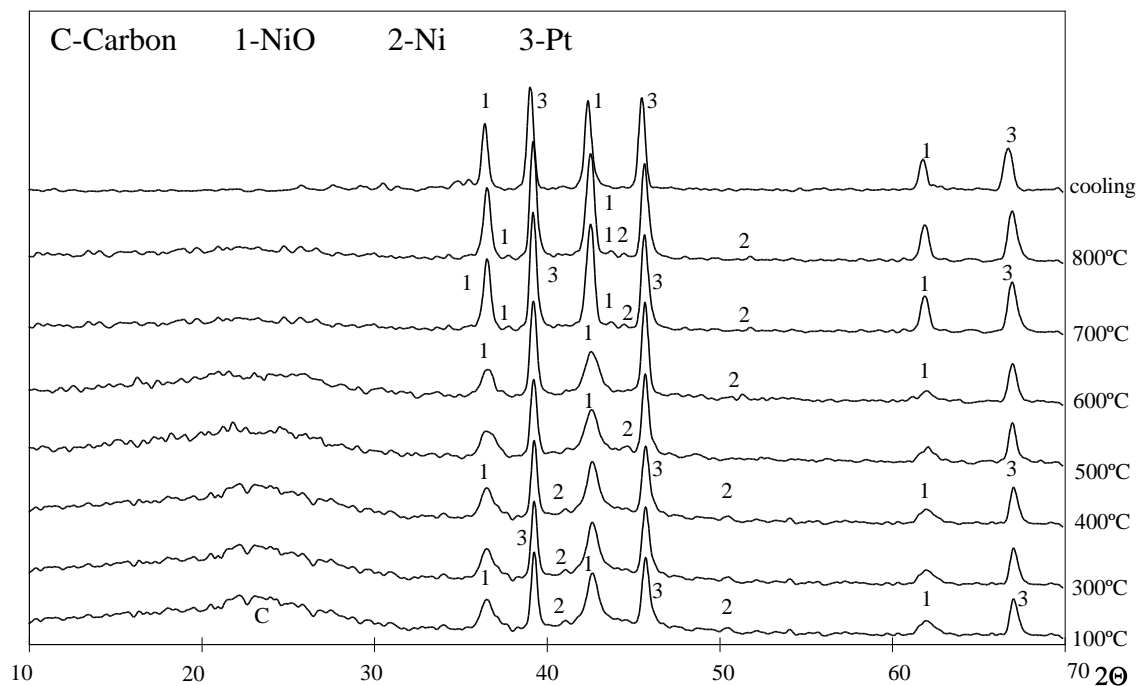


Figura 6.25. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Ni usando CO_2 .

O difractograma da Figura 6.25 para a amostra impregnada com 4%Ni, mostra a presença simultânea de NiO e Ni. O tamanho das partículas de NiO aumenta com o aumento de temperatura.

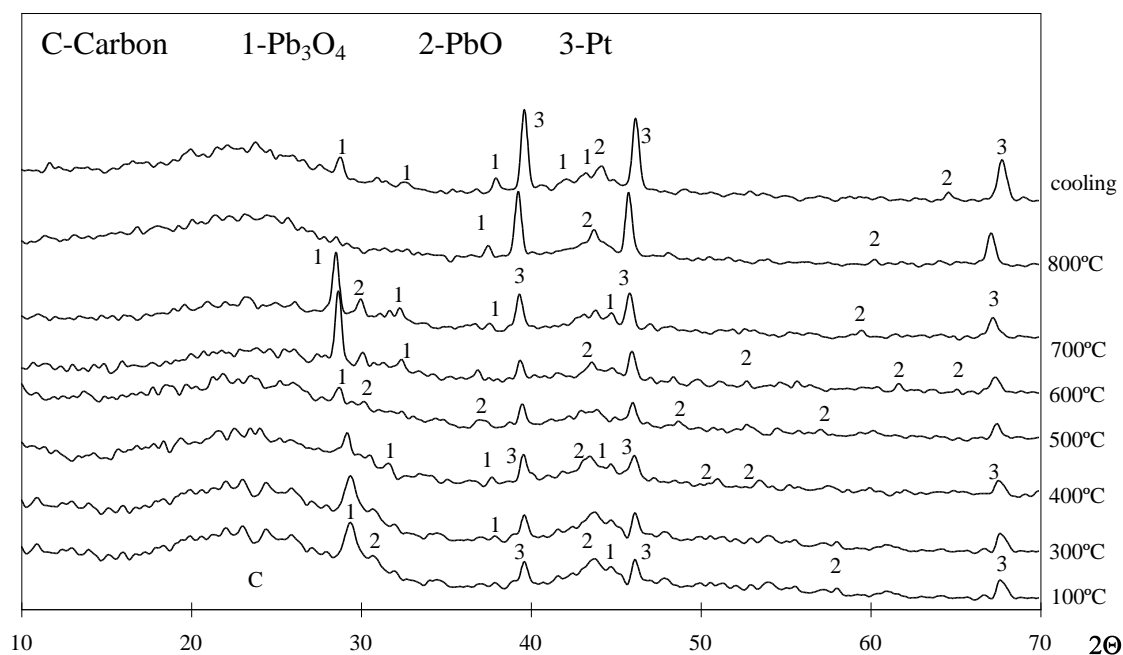


Figura 6.26. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4%Pb usando CO_2 .

A Figura 6.26 representa o difractograma da amostra impregnada com 4%Pb. As fases presentes em condições reaccionais são Pb₃O₄ e PbO. A 800°C a maioria dos picos de ambos os óxidos desaparece e torna a aparecer após o arrefecimento da amostra, sugerindo que houve fusão do catalisador.

A Figura 6.27 mostra o difractograma da amostra com 4%V. Verifica-se que os picos de V₂O₅ são largos sugerindo partículas pequenas, ao passo que os de V₆O₁₃ são mais estreitos, sugerindo partículas maiores. Apenas se observa este último óxido a temperaturas superiores a 600°C. À medida que a temperatura aumenta, os picos de V₆O₁₃ tornam-se menos intensos, o que sugere haver fusão desta fase.

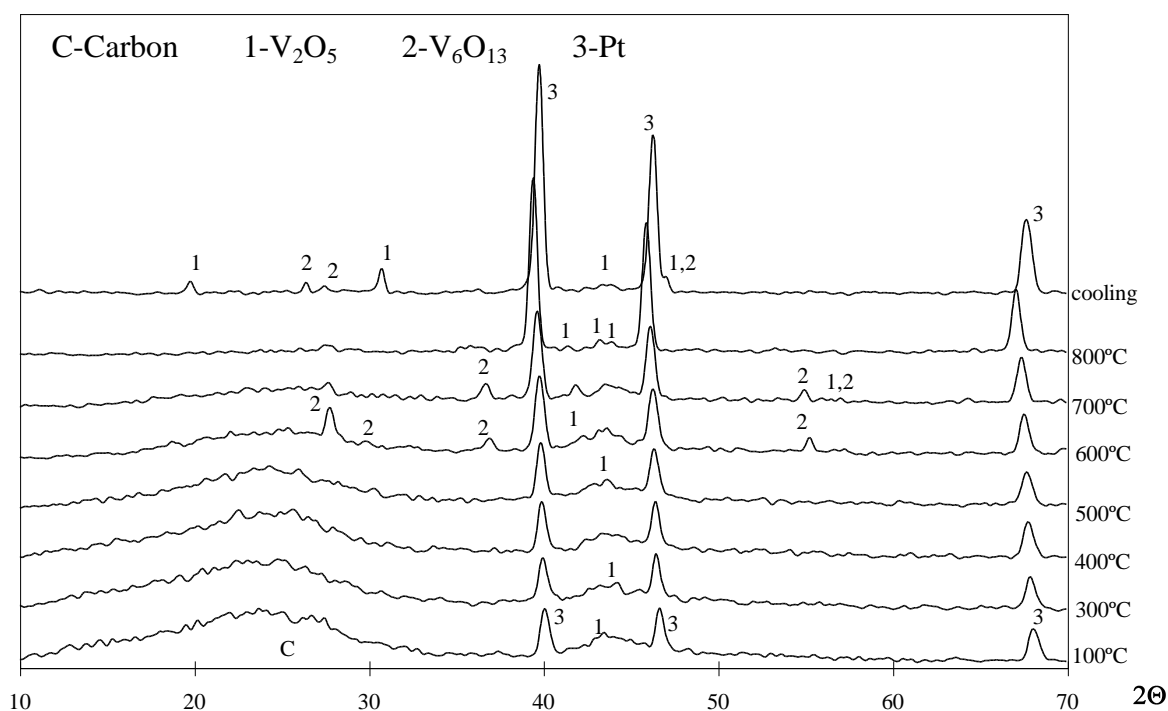


Figura 6.27. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com 4% V usando CO₂.

Na Figura 6.28 observa-se a presença de CuO e Cu. Os picos atribuídos ao metal são pouco intensos e pouco resolvidos, excepto risca a $2\theta \approx 43^\circ$. Os óxidos de V fundem a temperaturas superiores a 700°C, verificando-se uma diminuição da temperatura de fusão do V₂O₅, relativamente ao que foi observado para a amostra monometálica (4% V).

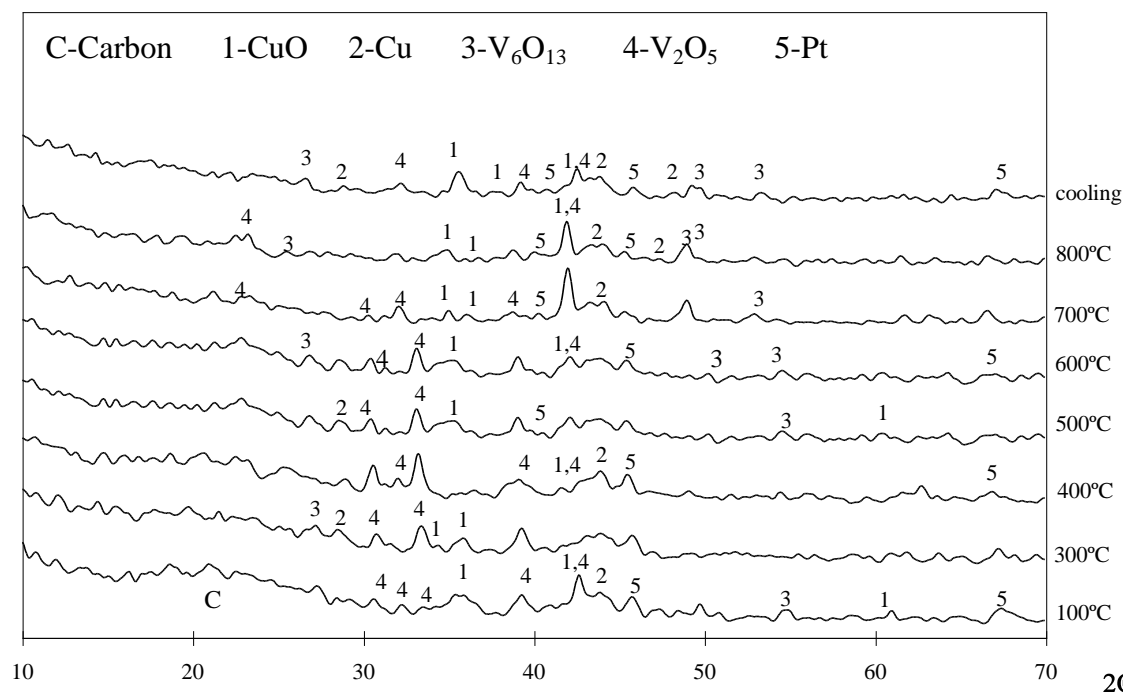


Figura 6.28. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Cu+4%V usando CO_2 .

Na Figura 6.29 também se verifica bastante sobreposição de picos. O difractograma sugere que até 600°C as partículas dos catalisadores são muito pequenas, pois a resolução dos picos parece aumentar com a temperatura.

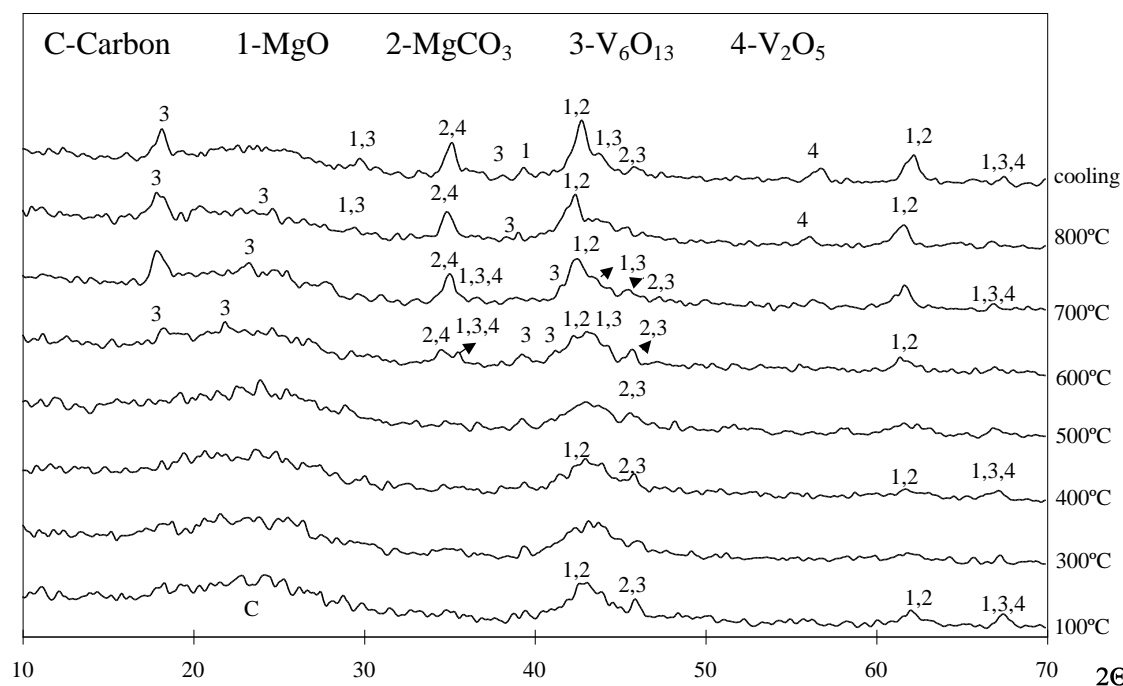


Figura 6.29. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Mg+4%V usando CO_2 .

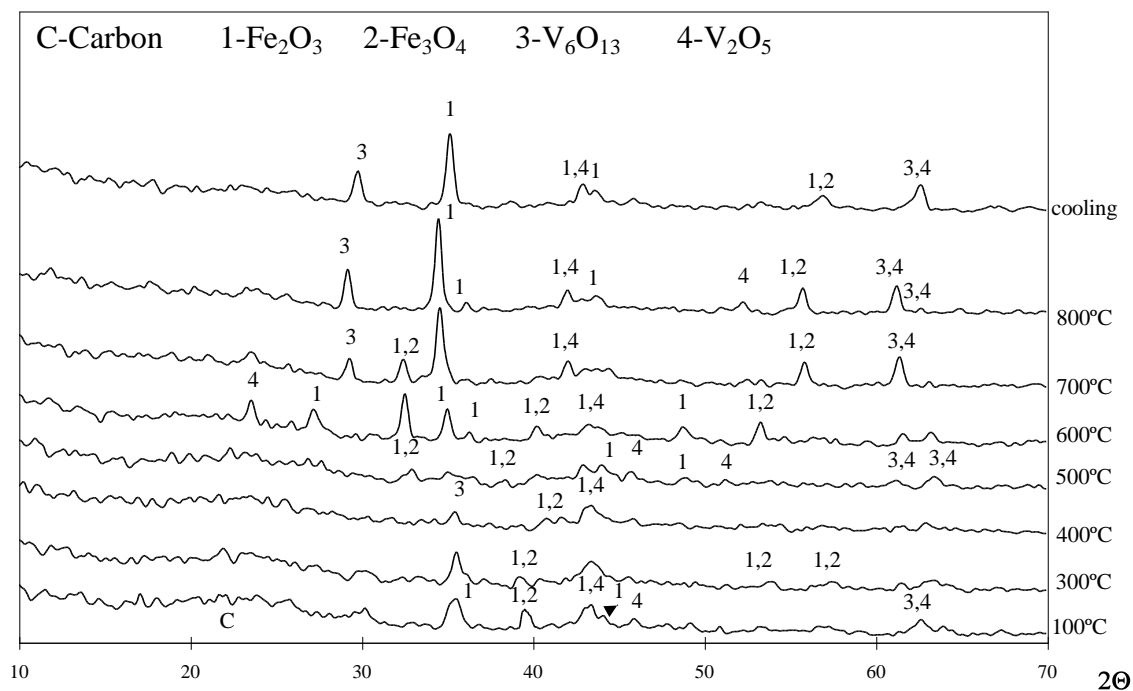


Figura 6.30. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Fe+4%V usando CO₂.

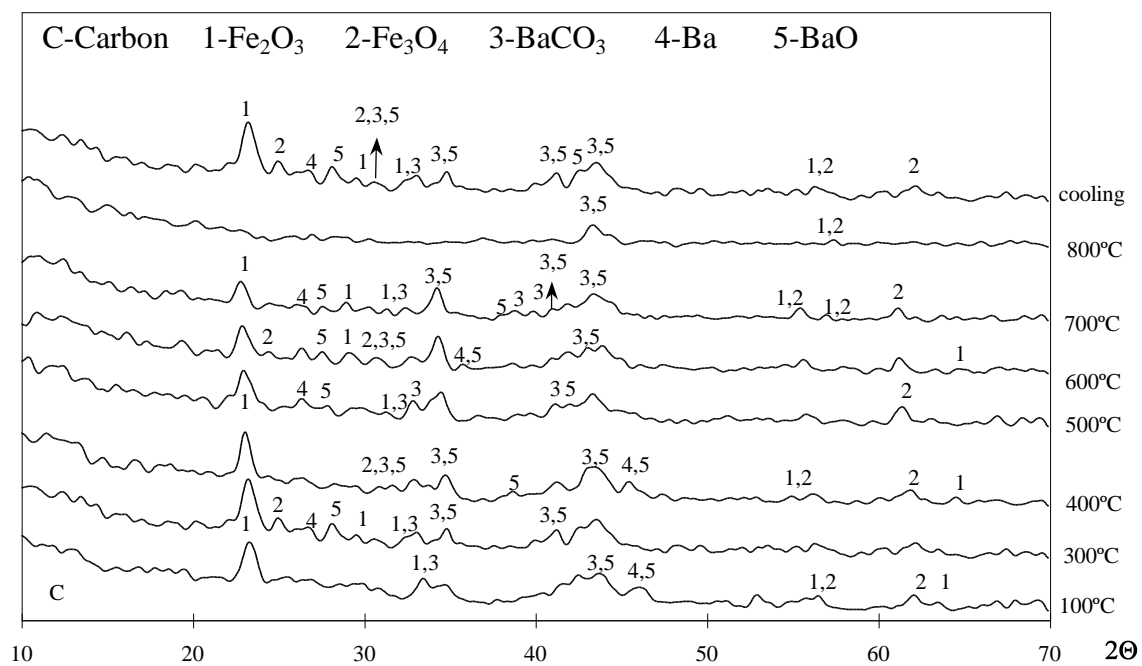


Figura 6.31. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%Fe usando CO₂.

A Figura 6.30 representa o difractograma da mistura de 4%Fe+4%V. As fases presentes são Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , V_2O_5 e V_6O_{13} . À medida que a temperatura aumenta, há também um aumento do tamanho das partículas. Verifica-se bastante sobreposição de riscas.

A Figura 6.31 mostra o difractograma da mistura de 4%Fe+4%Ba, verificando-se que os picos são em geral largos, significando cristalites pequenas. Há bastante sobreposição de picos e picos muito alargados sendo difícil a identificação. A 800°C quase todos os picos desaparecem, reaparecendo após o arrefecimento da amostra, o que sugere fusão do catalisador.

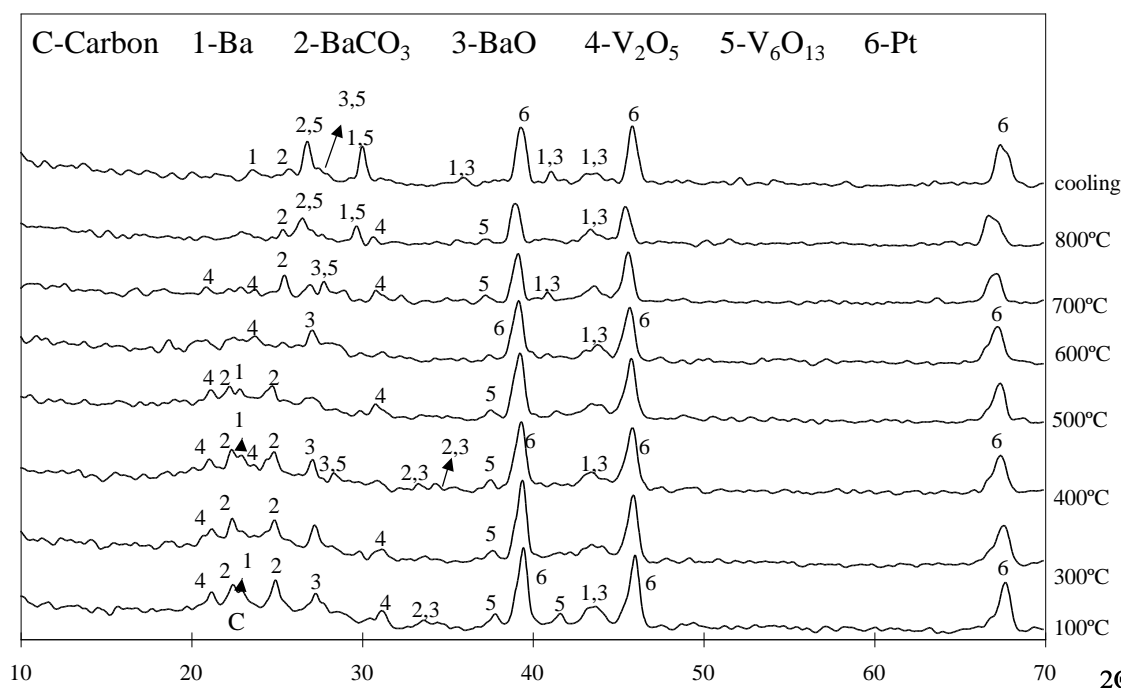


Figura 6.32. - Difractogramas a várias temperaturas, obtidos por difracção de raios X *in situ* da amostra de carvão impregnado com a mistura de 4%Ba+4%V usando CO_2 .

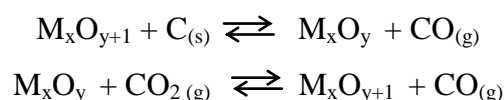
Para a mistura 4%Ba+4%V (Figura (6.32) verifica-se, mais uma vez, uma mistura das fases presentes nos sistemas monometálicos componentes. A maioria dos picos são largos, sugerindo partículas de pequenas dimensões.

Verifica-se assim que as fases detectadas pelos ensaios de difracção de raios X são semelhantes às detectadas nos capítulos anteriores como se mostra na Tabela 6.1.

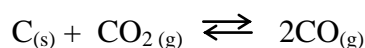
Tabela 6.1 – Fases detectadas por difracção de raios X *in situ* em CO₂ para as amostras impregnadas com vários catalisadores.

<u>SAL PRECURSOR</u>	<u>FASES DETECTADAS</u>
Acetato de Bário	BaCO ₃ / BaO / Ba
Acetato de Cobalto	Co ₃ O ₄ / CoO / Co
Acetato de Cobre	CuO / Cu
Monovanadato de Amónio	V ₂ O ₅ / V ₆ O ₁₃
Acetato de Chumbo	Pb ₃ O ₄ / PbO
Acetato de Manganês	Mn ₃ O ₄ / MnO ₂
Acetato de Níquel	NiO / Ni
Acetato de Magnésio	MgCO ₃ / MgO
Acetato de Ferro	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄

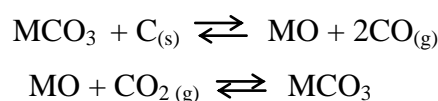
Os difractogramas de raios X obtidos em CO₂ a várias temperaturas também mostraram a redução dos óxidos metálicos a estados de oxidação mais baixos. O efeito catalítico observado para a conversão de CO₂ pode ser explicado por reacções redox, nas quais as partículas dos óxidos são reduzidas pela reacção com o carvão, formando-se óxidos de estado de oxidação mais baixos, de acordo com este mecanismo:



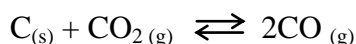
cuja reacção global é:



O efeito catalítico observado para os carbonatos de metais alcalino-terrosos, na reacção C-CO₂, pode ser interpretado de acordo com um ciclo-óxido carbonato, em que as partículas do carbonato reagem com o carvão formando óxidos que reagem, por sua vez, com o CO₂ regenerando as espécies carbonadas:

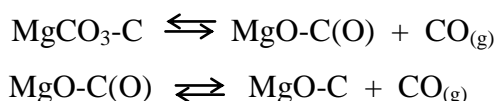


cuja reacção global é:



McKee usou carbonatos de metais alcalino-terrosos como catalisadores para a reacção de gaseificação da grafite com CO_2 , observando que no caso dos carbonatos de Ca, Sr e Ba, estas reacções são termodinamicamente favoráveis a temperaturas superiores a 700°C . Este ciclo é contudo menos provável para o carbonato de Mg, pois este decompõe-se a 600°C , formando um óxido, tendo o mesmo autor observado que o carbonato de Mg era muito menos activo que os carbonatos de Ca, Sr e Ba [165].

Neste trabalho, usando carvão activado em vez de grafite, a actividade catalítica do sal de Mg é superior à que foi observada por McKee [165]. É possível que ocorra um processo de transferencia de oxigénio durante a decomposição térmica do MgCO_3 levando à formação de centros oxidados no carvão, que se decompõem formando CO:



Um mecanismo semelhante foi proposto por Cazorla-Amorós *et al.* [380] para explicar o efeito catalítico do CaCO_3 na reacção C- CO_2 .

As misturas binárias mostraram possuir uma mistura das fases presentes nos sistemas catalíticos individuais. Não aparece nenhuma fase nova que possa explicar os efeitos sinérgico nas misturas com Ba e V, contudo a adição destes catalisadores parece aumentar a reactividade. Tal como foi verificado nas reacções com NO e N_2O , a fusão dos catalisadores é um factor muito importante na actividade catalítica. Yang *et al.* [106] referiram que o V_2O_5 provoca “pitting” e “channeling” na grafite, sendo o V_2O_5 reduzido a V_6O_{13} [106]. Os mesmos autores observaram um comportamento do tipo estado líquido para as partículas de V, entre 500°C e 600°C . A redução do óxido parece ser um factor que influencia a actividade catalítica do metal. O efeito sinérgico observado para as misturas com V é provavelmente o resultado do baixo ponto de fusão (670°C) do V_2O_5 , sendo a sua fusão e o facto de “molhar” a superfície do carvão, factores que contribuem para que as espécies carbonadas, cataliticamente activas, consigam um alto nível de dispersão no carvão. Este comportamento foi também verificado por ESEM em ar [109].

O efeito sinérgico das misturas contendo Ba foi já discutido nos capítulos anteriores.

6.5. ENSAIOS DE REACÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Nas Figuras seguintes apresentam-se os resultados obtidos para a conversão de CO₂ a temperatura programada, para os sistemas sem catalisador e monometálicos, juntamente com a evolução dos produtos de reacção (fracções molares, %) obtidos para cada sistema.

A Figura 6.33 mostra o TPR da conversão de CO₂ em função da temperatura, para a amostra de carvão sem catalisador, verificando-se um aumento gradual da conversão a partir de 400°C, até cerca de 900°C, onde parece estabilizar em cerca de 90%. Na Figura 6.34 mostra-se a evolução dos produtos de reacção para esta amostra, verificando-se a presença de CO juntamente com algum CO₂ remanescente. Tal está de acordo com a reacção de Boudouard, cuja estequiometria é de 2CO : 1CO₂.

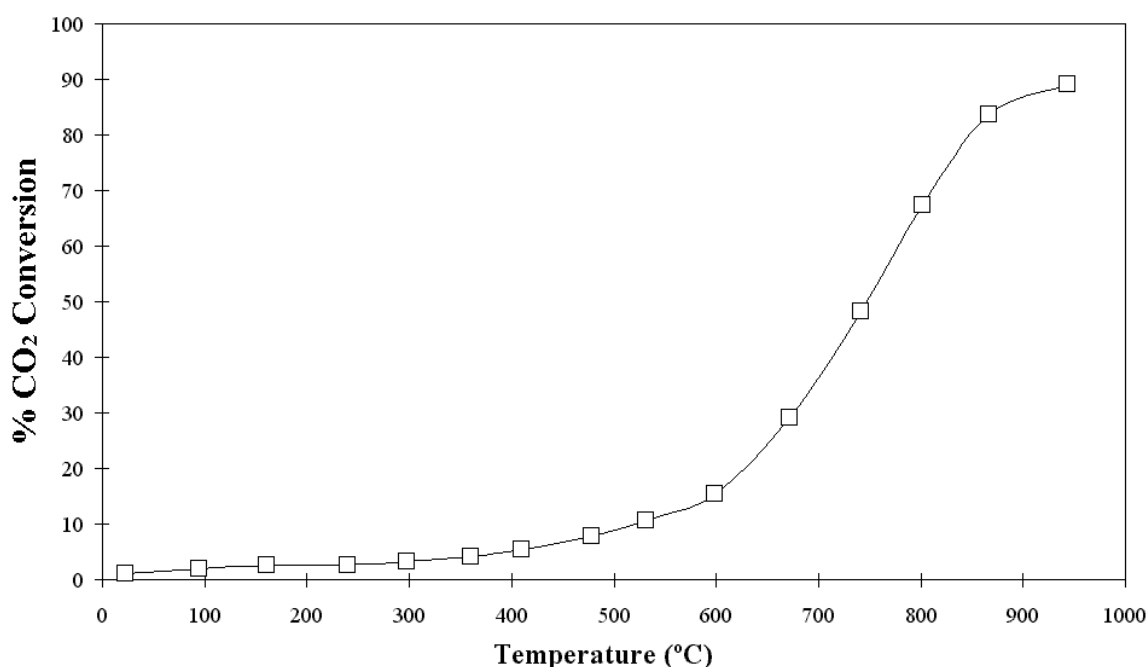


Figura 6.33. - Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão sem catalisador.

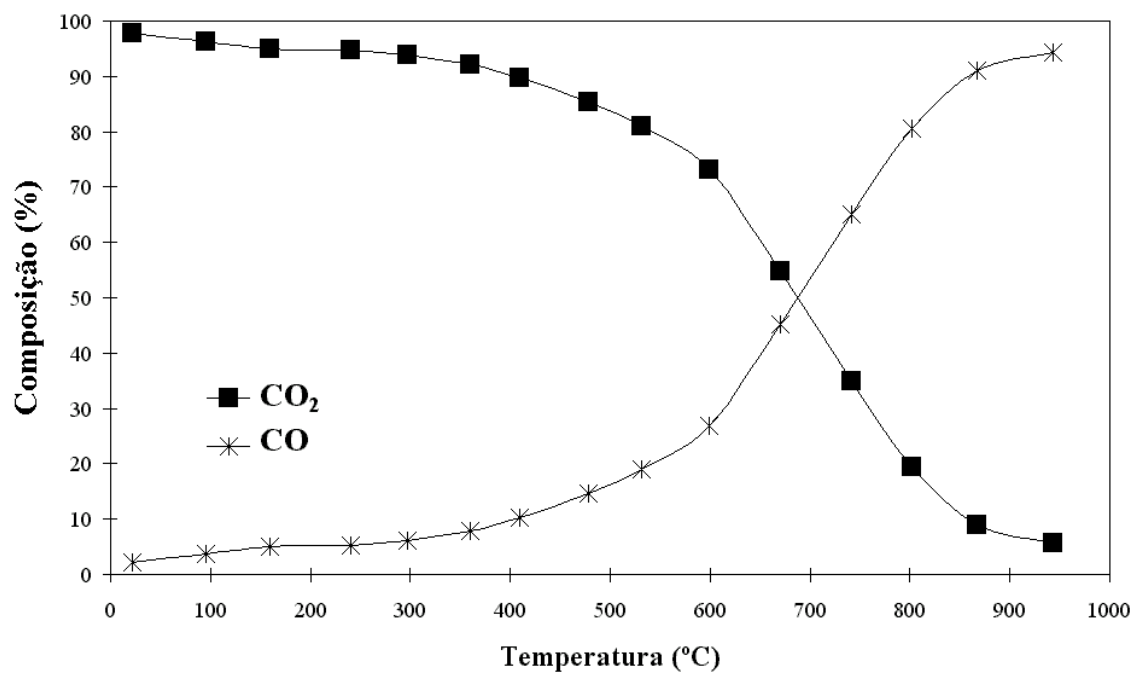


Figura 6.34. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra sem catalisador.

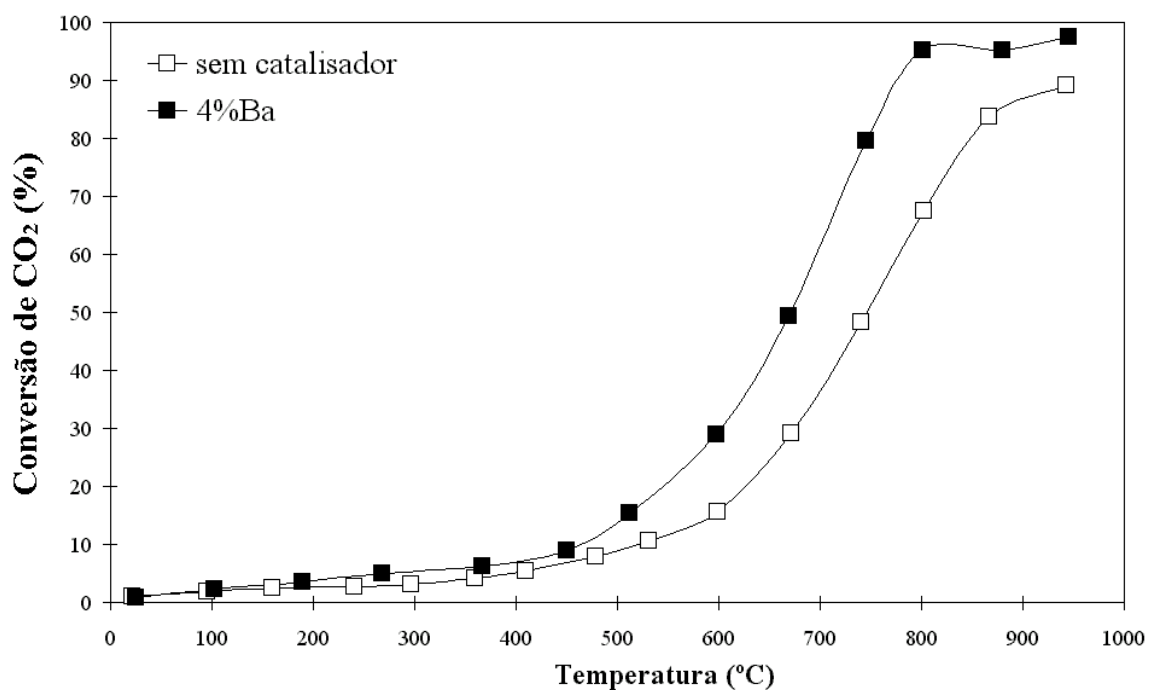


Figura 6.35. - Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Ba.

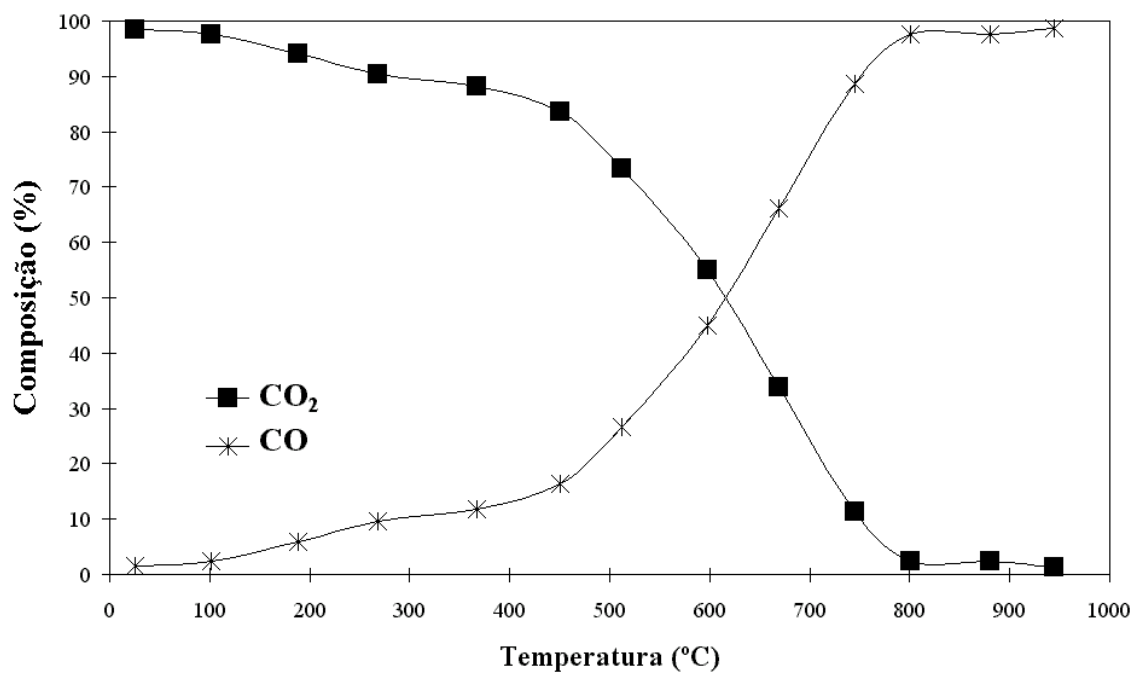


Figura 6.36. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Ba.

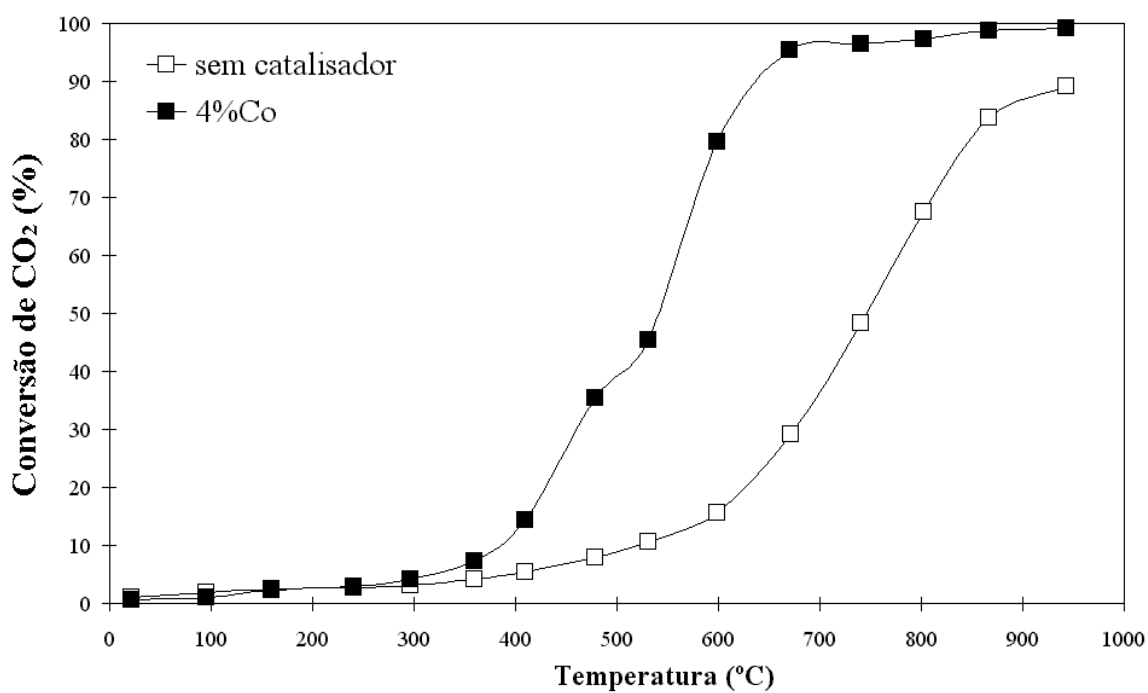


Figura 6.37. - Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Co.

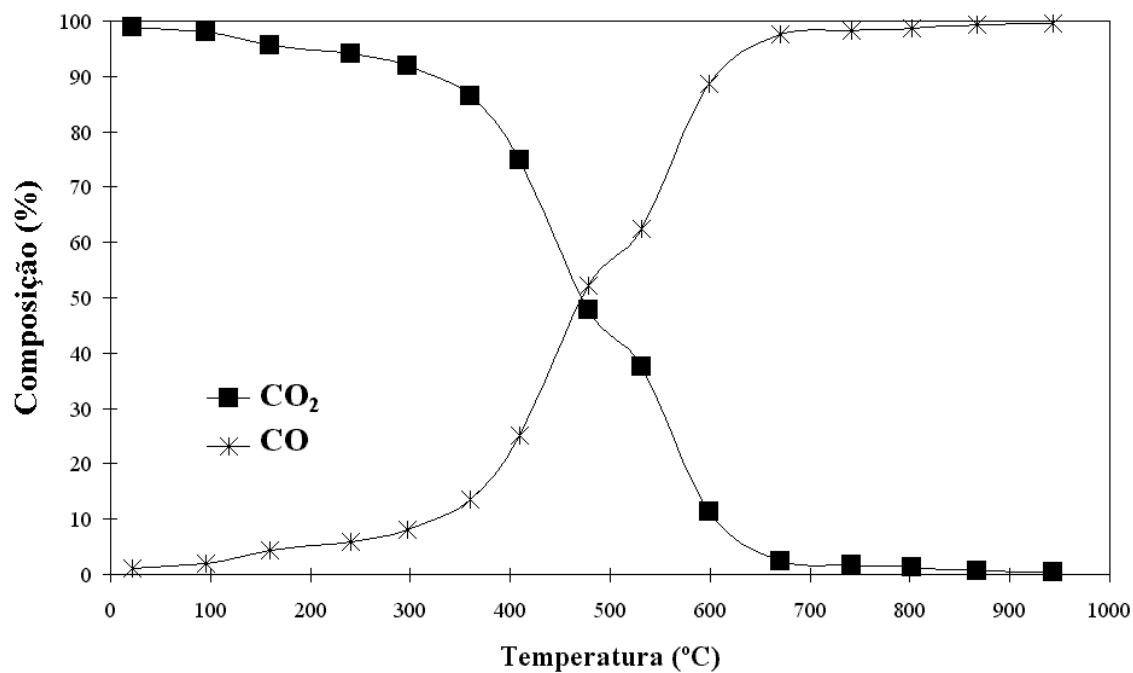


Figura 6.38. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Co.

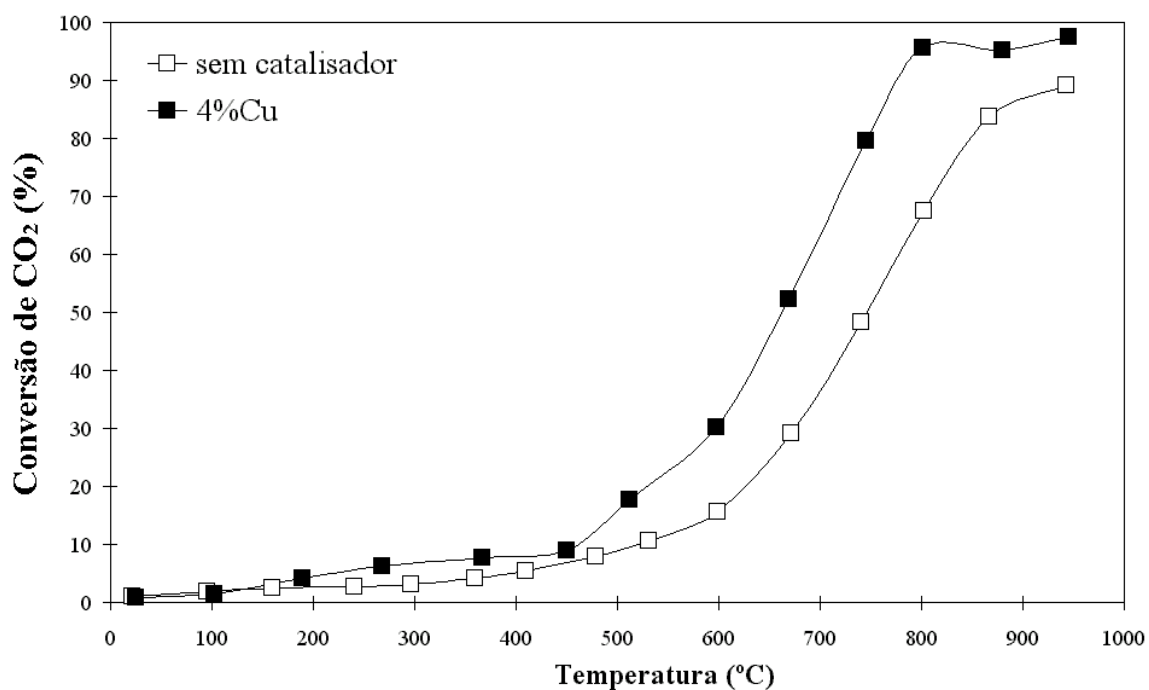


Figura 6.39. - Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Cu.

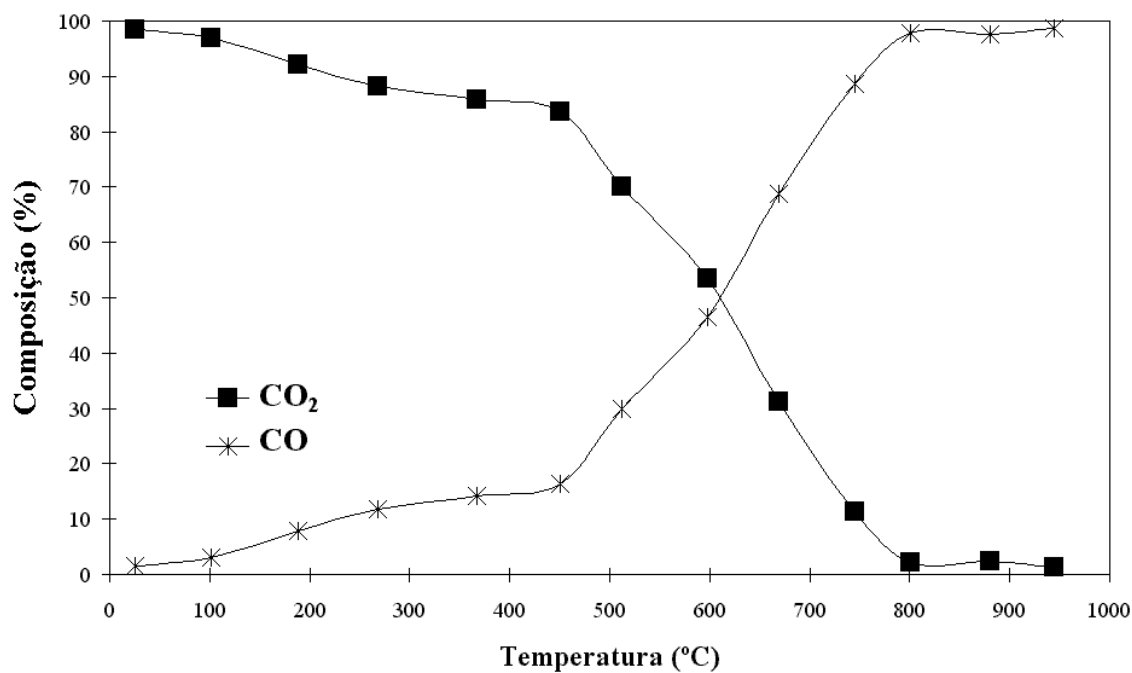


Figura 6.40. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Cu.

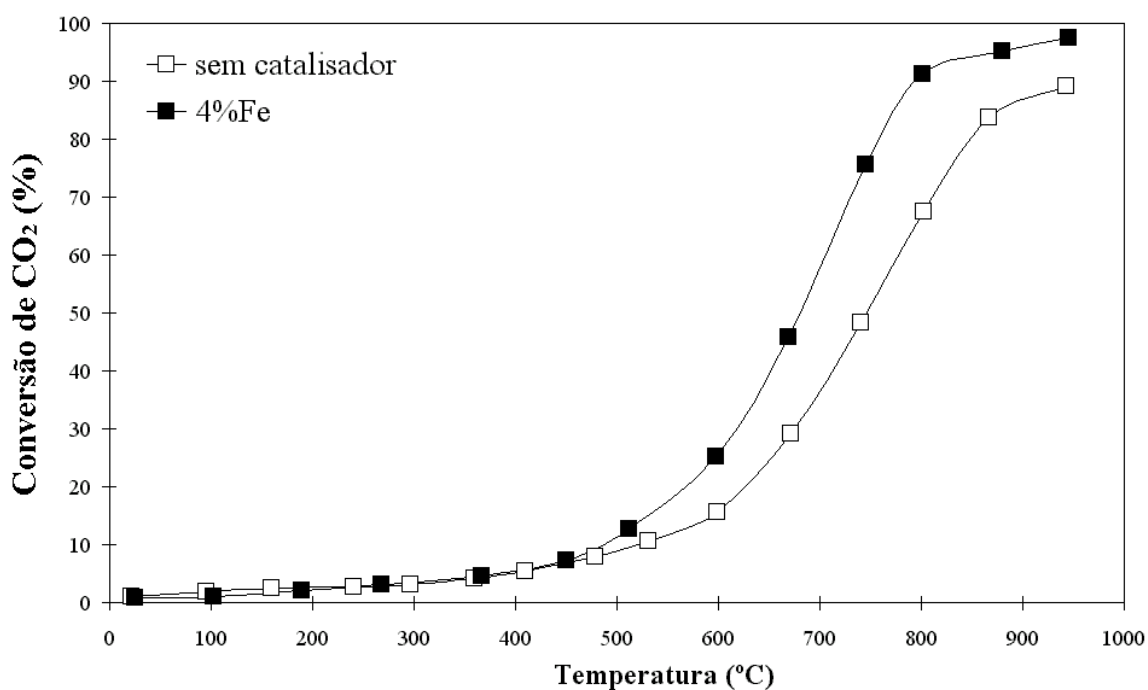


Figura 6.41. - Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Fe.

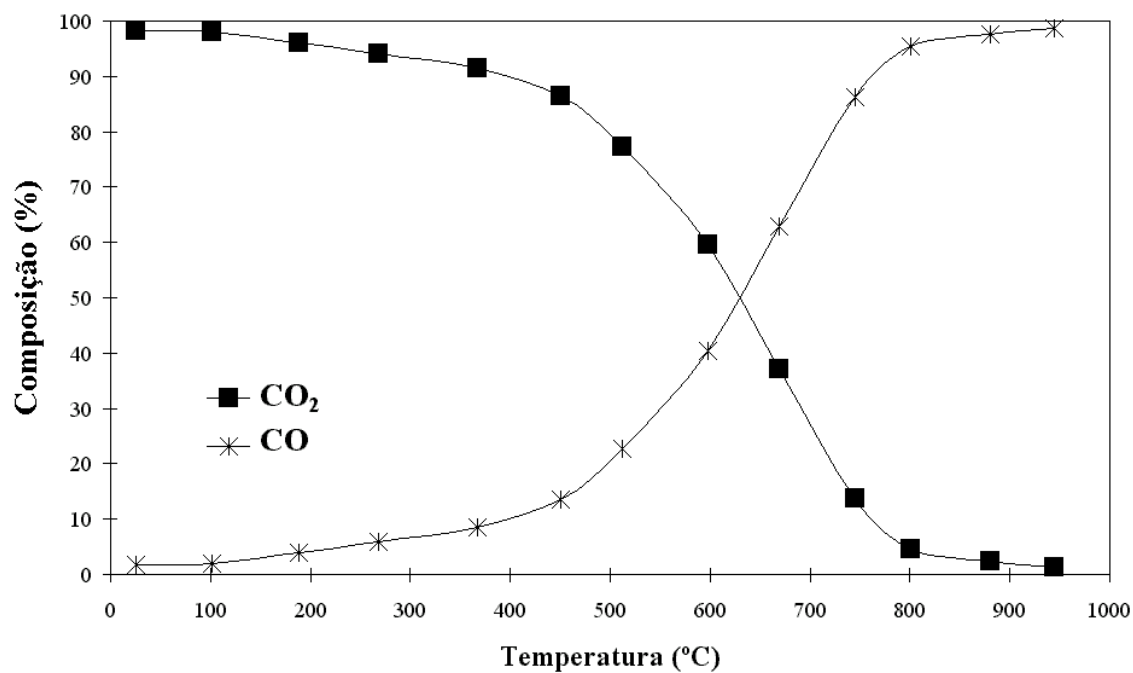


Figura 6.42. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Fe.

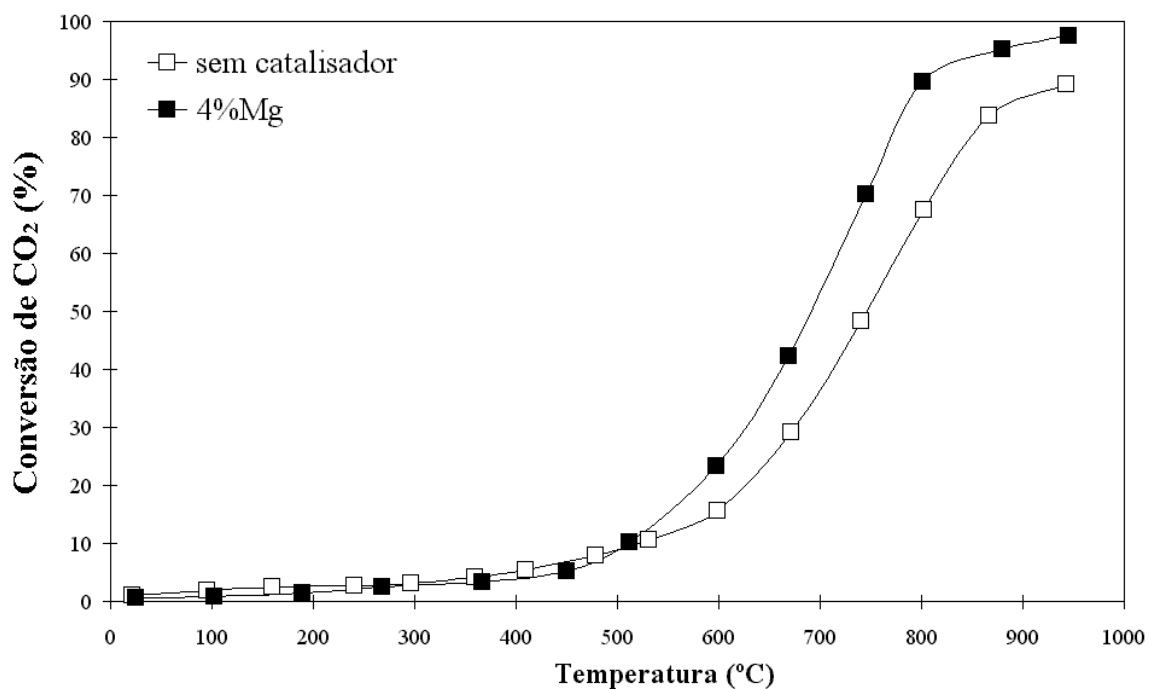


Figura 6.43. - Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% Mg.

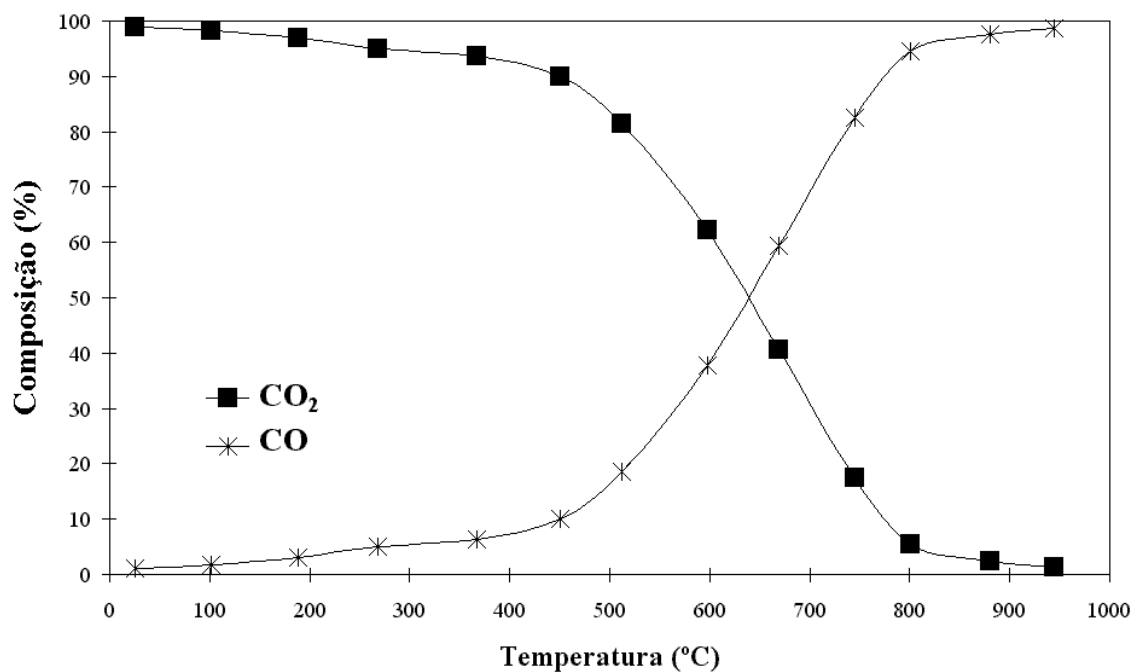


Figura 6.44. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Mg.

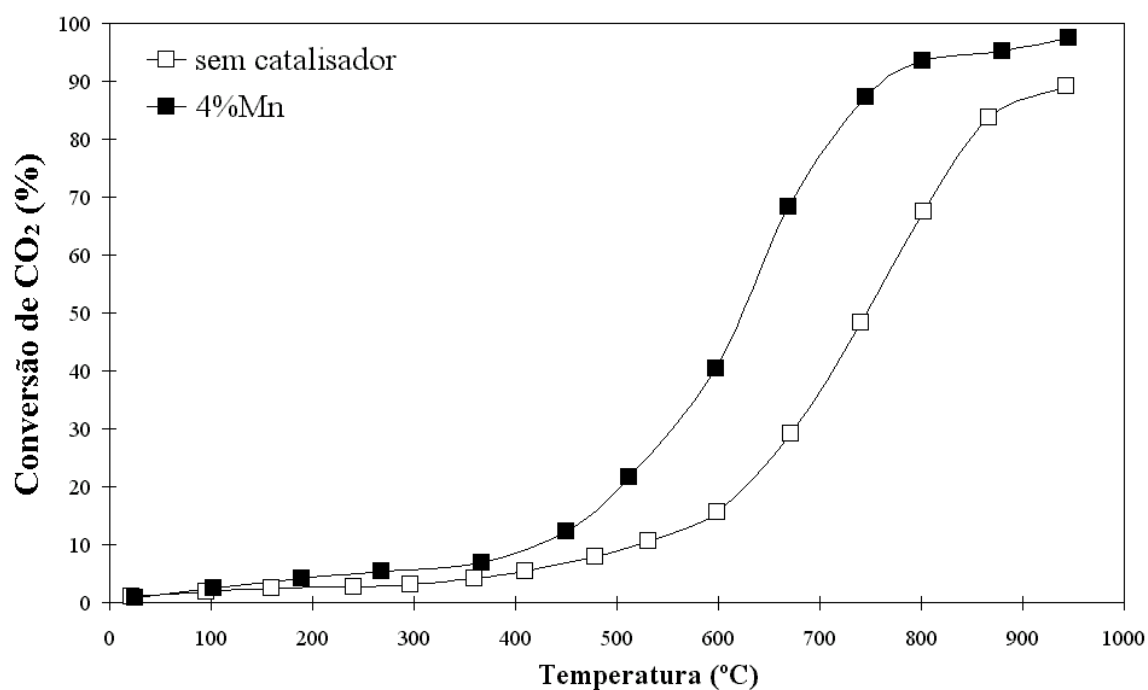


Figura 6.45. - Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Mn.

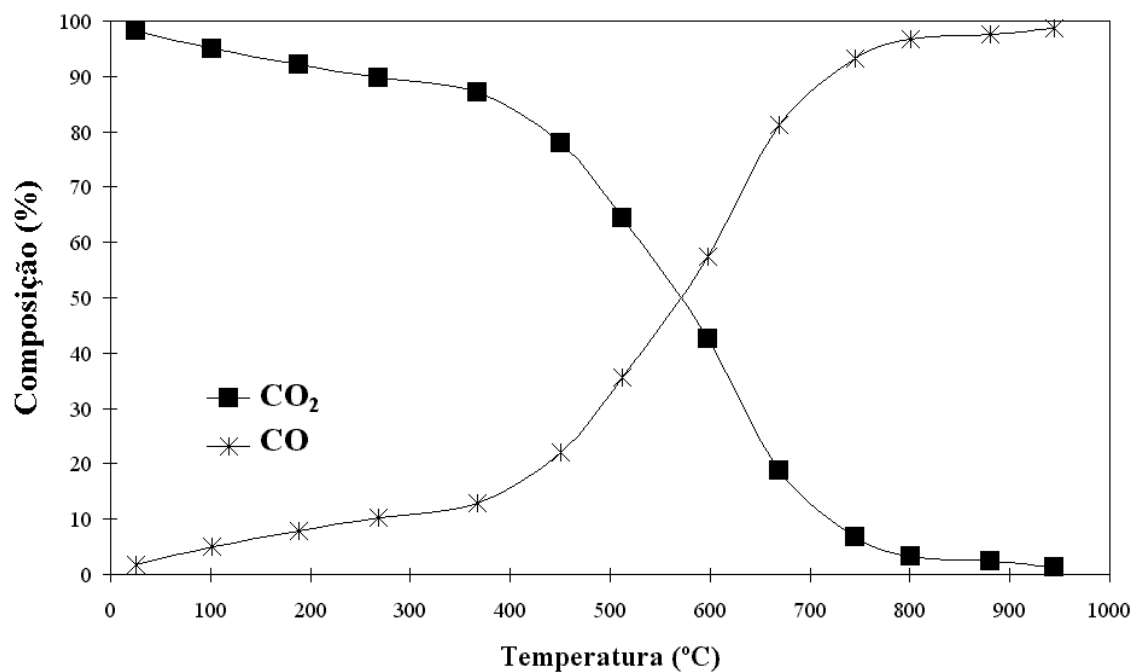


Figura 6.46. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Mn.

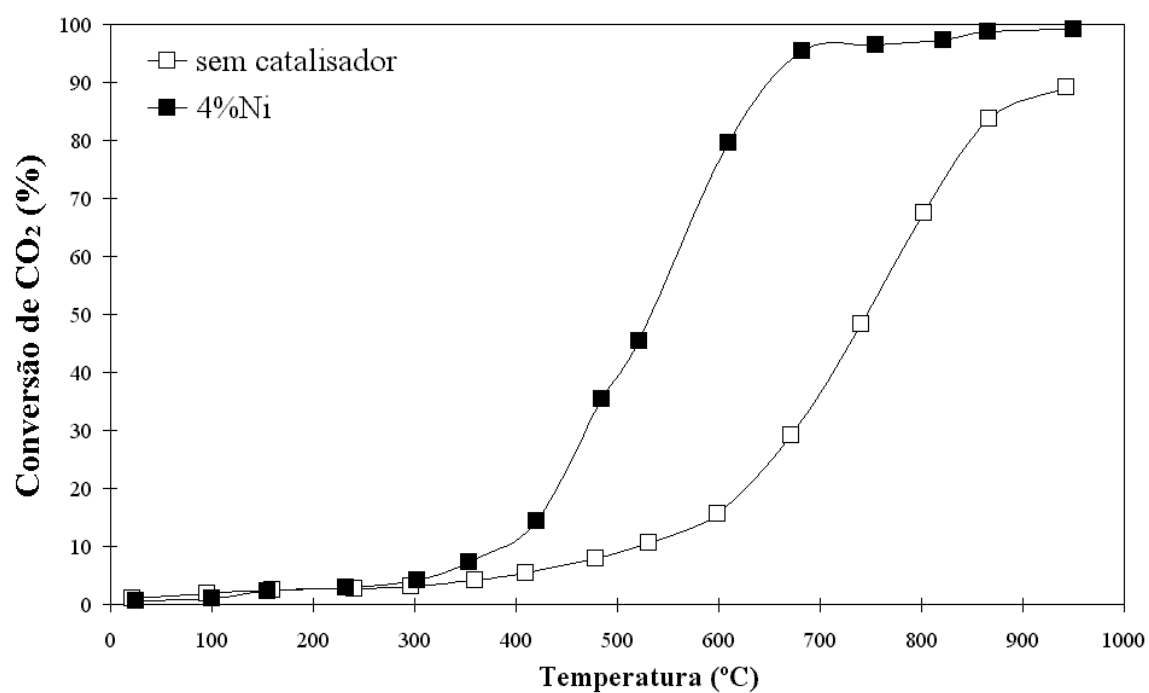


Figura 6.47. - Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Ni.

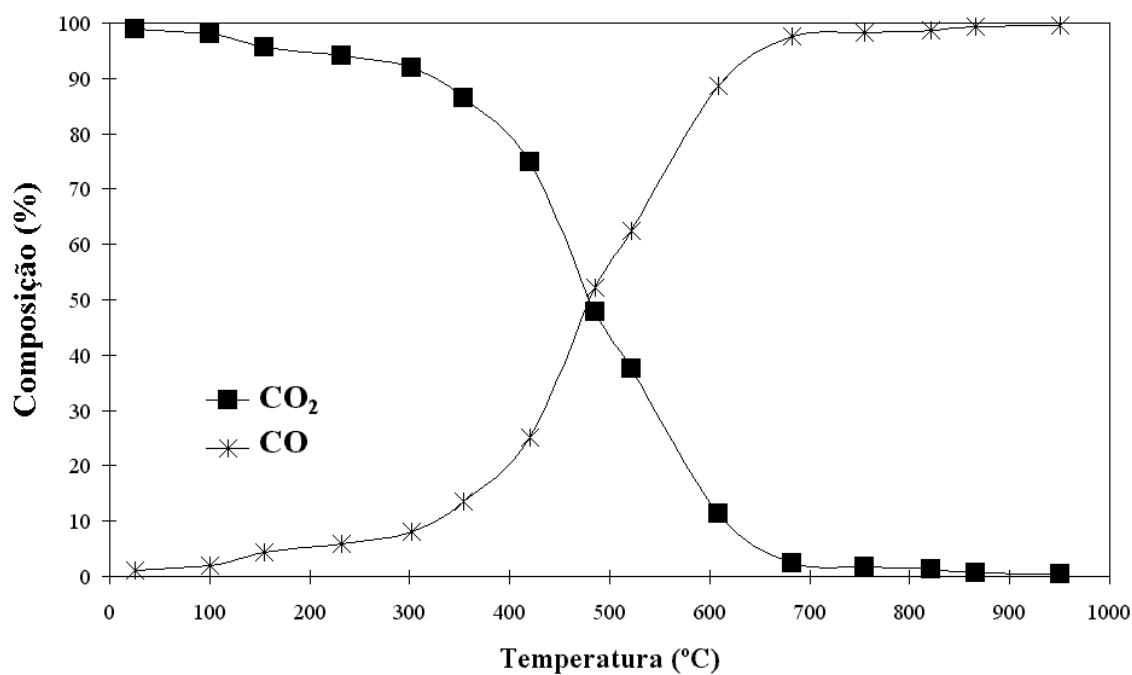


Figura 6.48. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4%Ni.

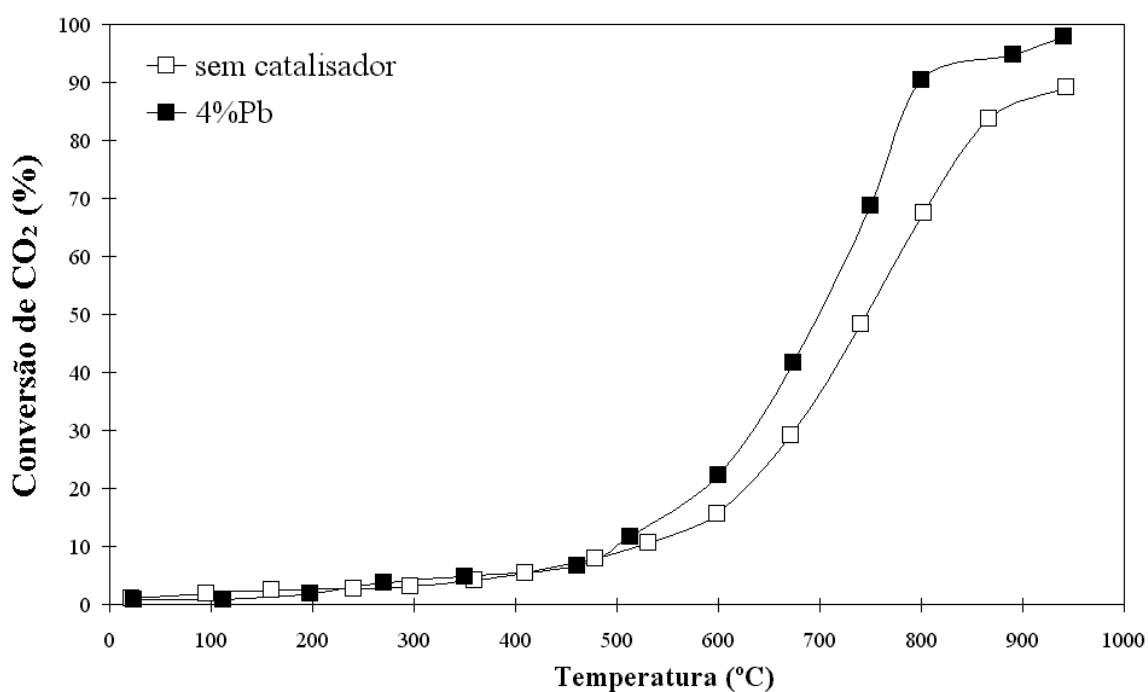


Figura 6.49. - Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4%Pb.

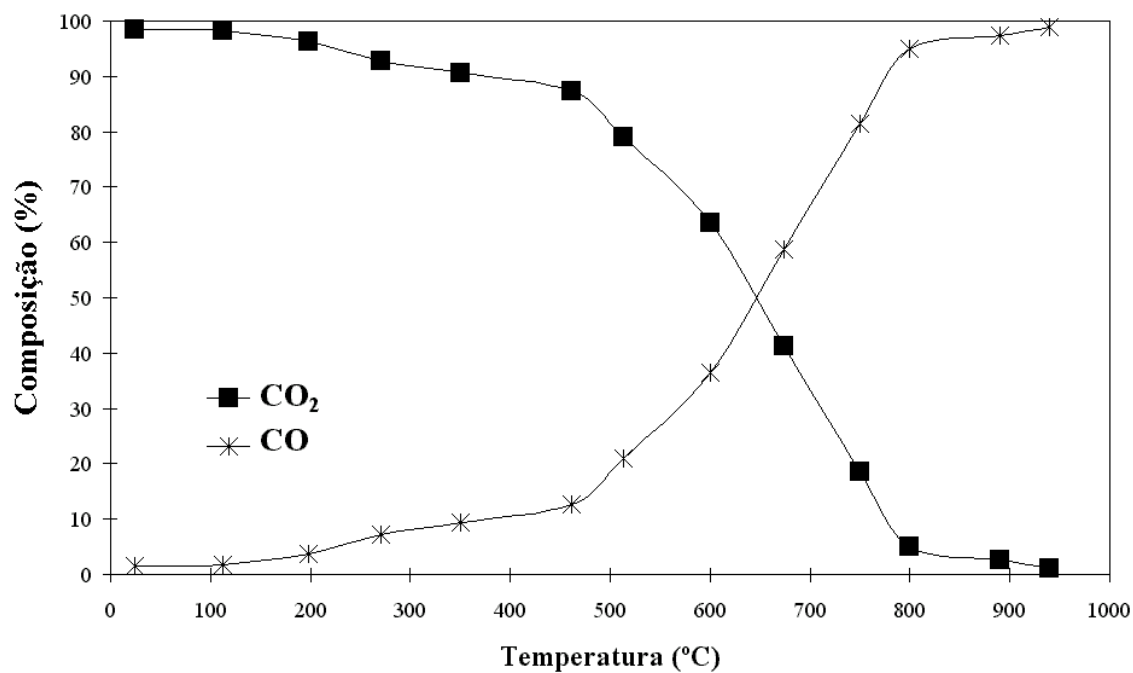


Figura 6.50. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% Pb.

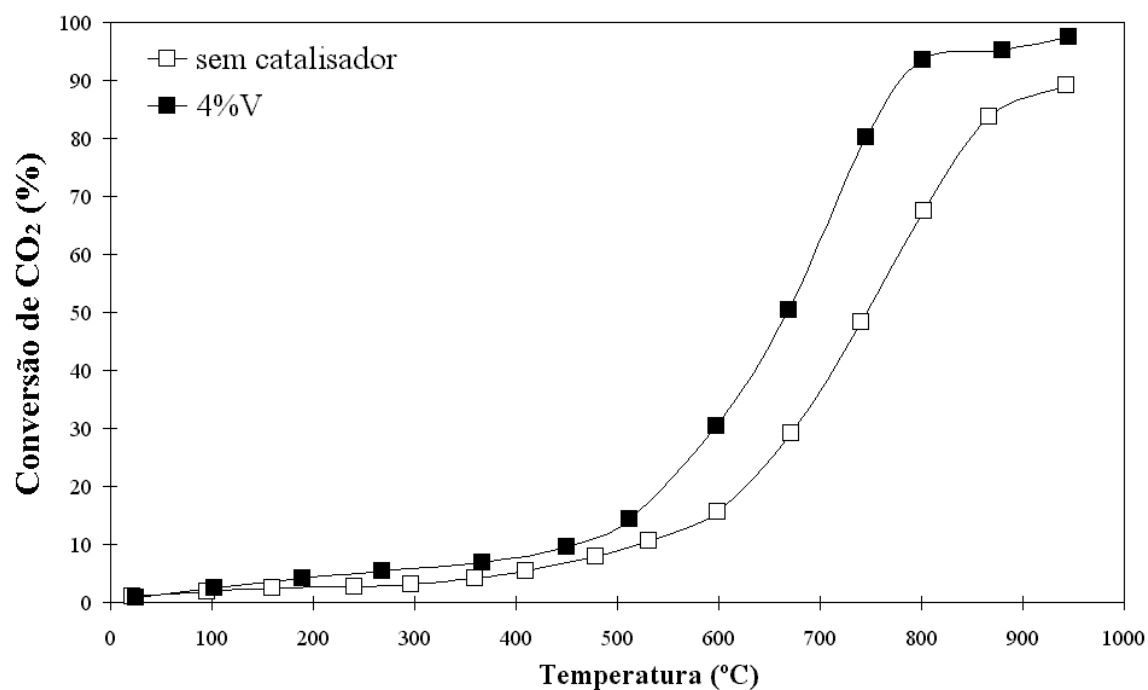


Figura 6.51. - Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão sem catalisador e impregnado com 4% V.

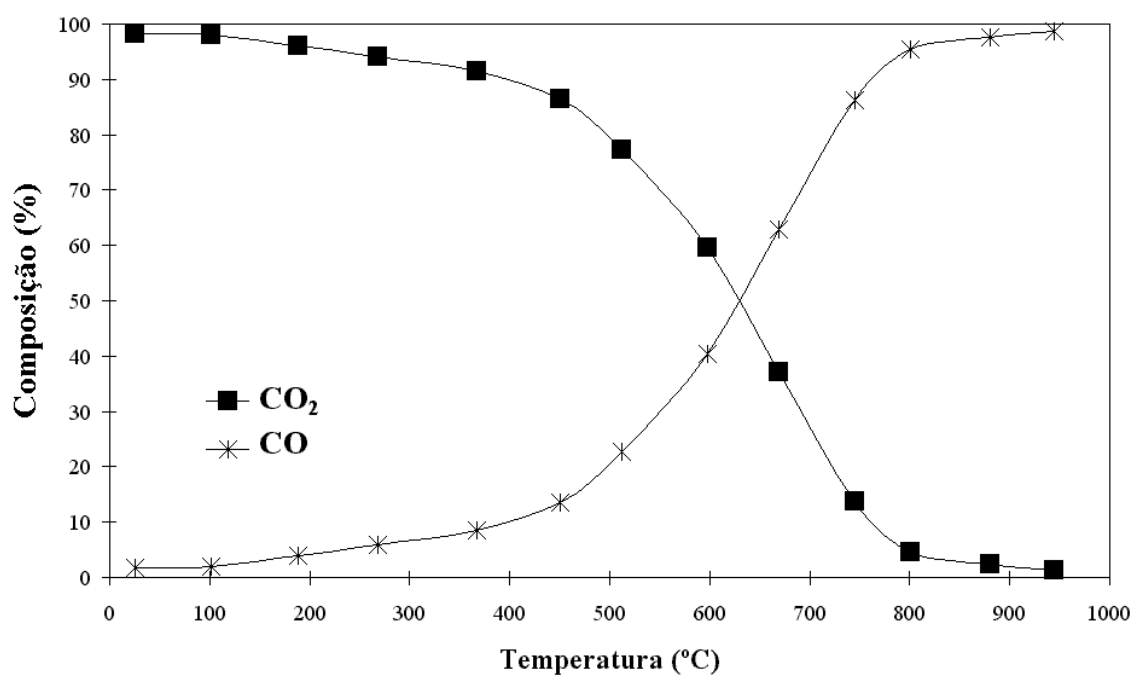


Figura 6.52. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com 4% V.

Nas Figuras seguintes apresentam-se os resultados obtidos para a conversão de CO₂ com as misturas binárias.

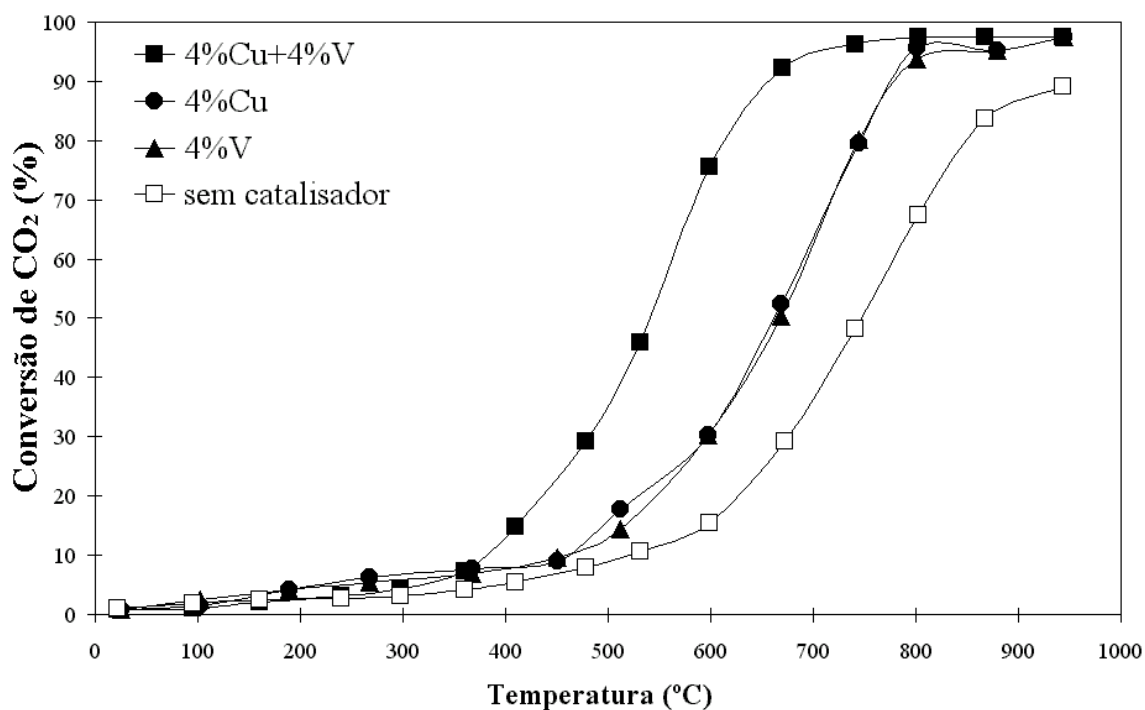


Figura 6.53. – Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Cu+4%V e sistemas não catalítico, com 4%Cu e 4%V.

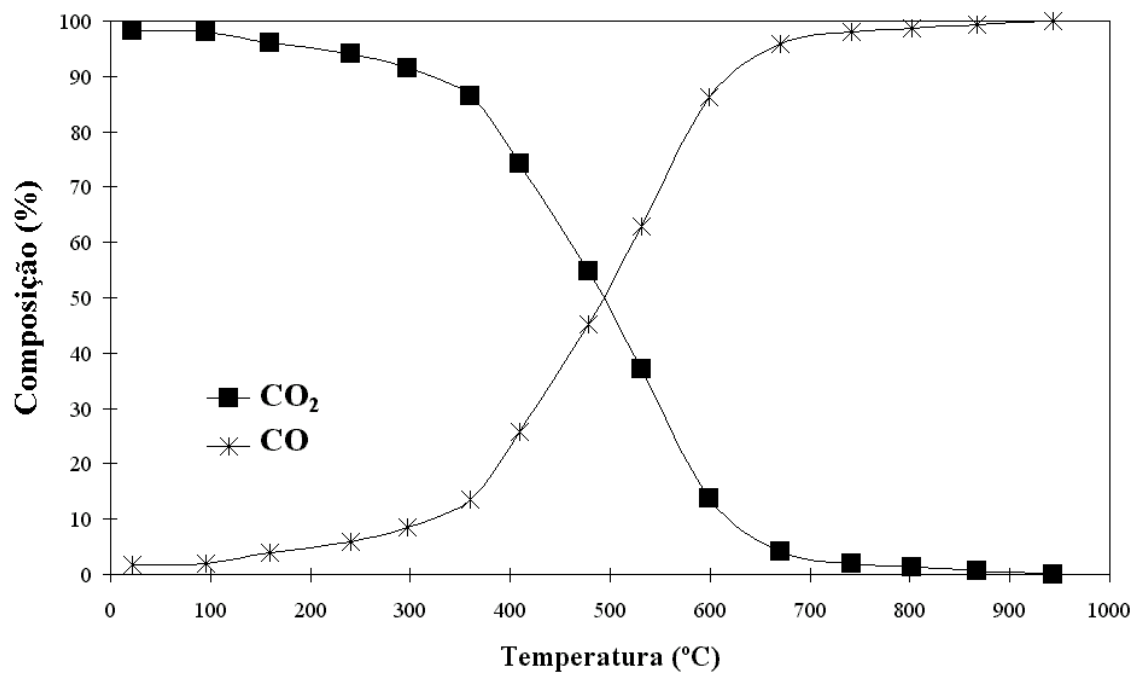


Figura 6.54. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Cu+4%V.

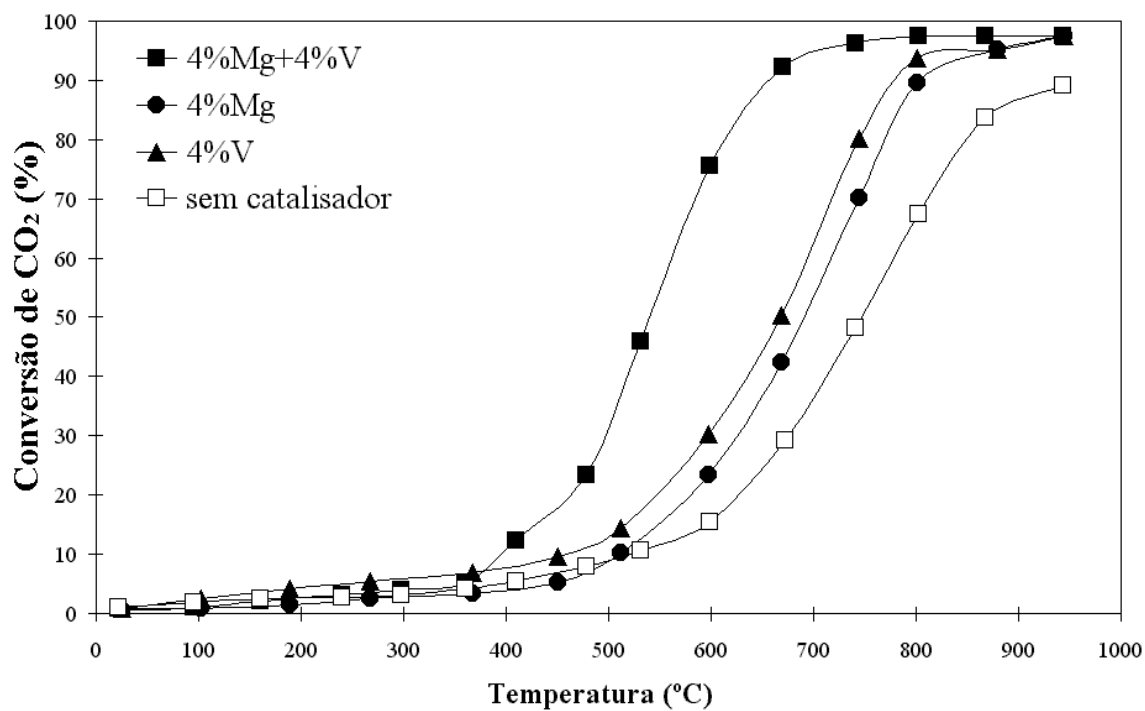


Figura 6.55. – Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Mg+4%V e sistemas não catalítico, com 4%Mg e 4%V.

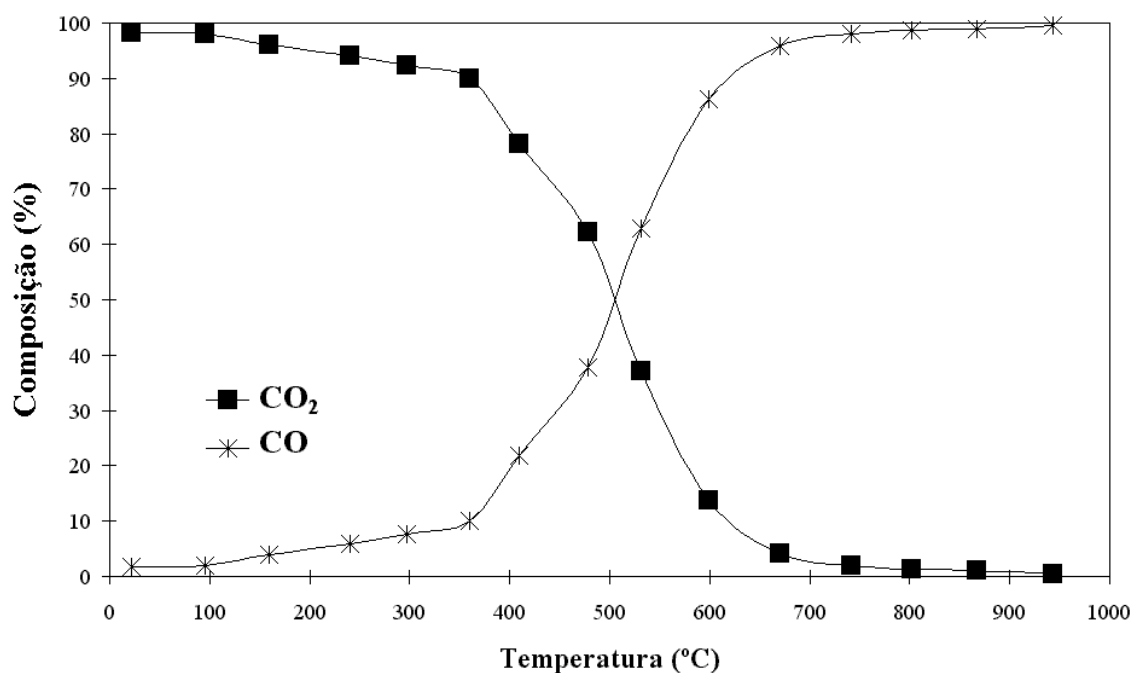


Figura 6.56. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Mg+4% V.

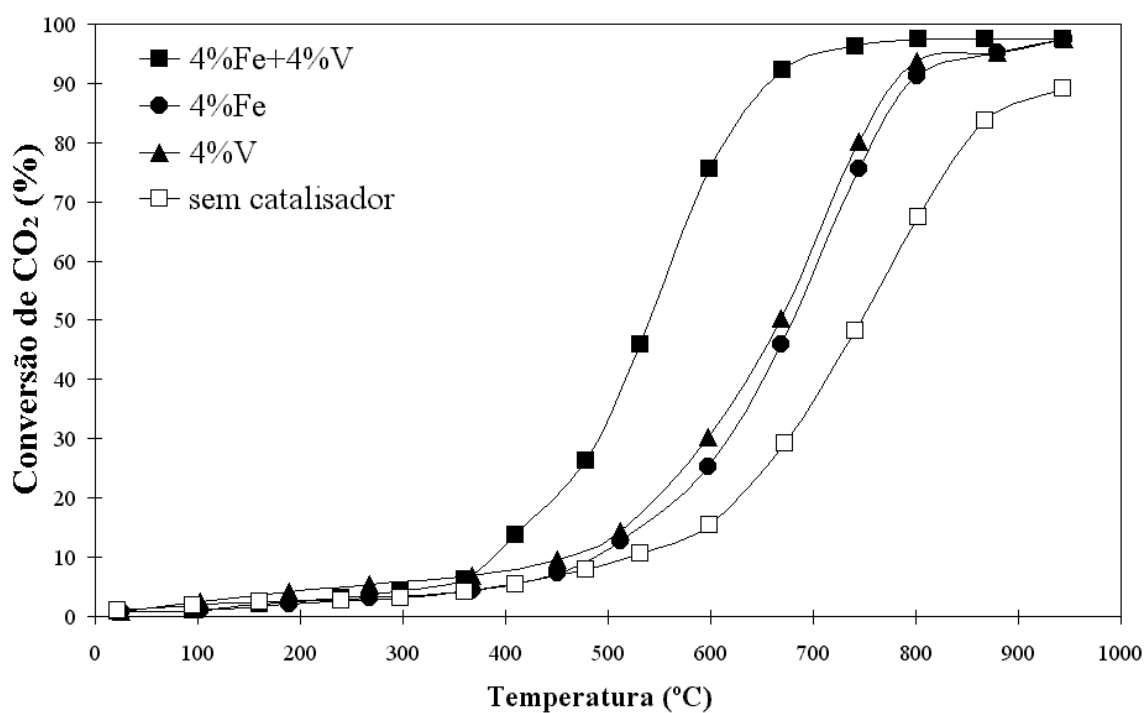


Figura 6.57. – Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Fe+4% V e sistemas não catalítico, com 4% Fe e 4% V.

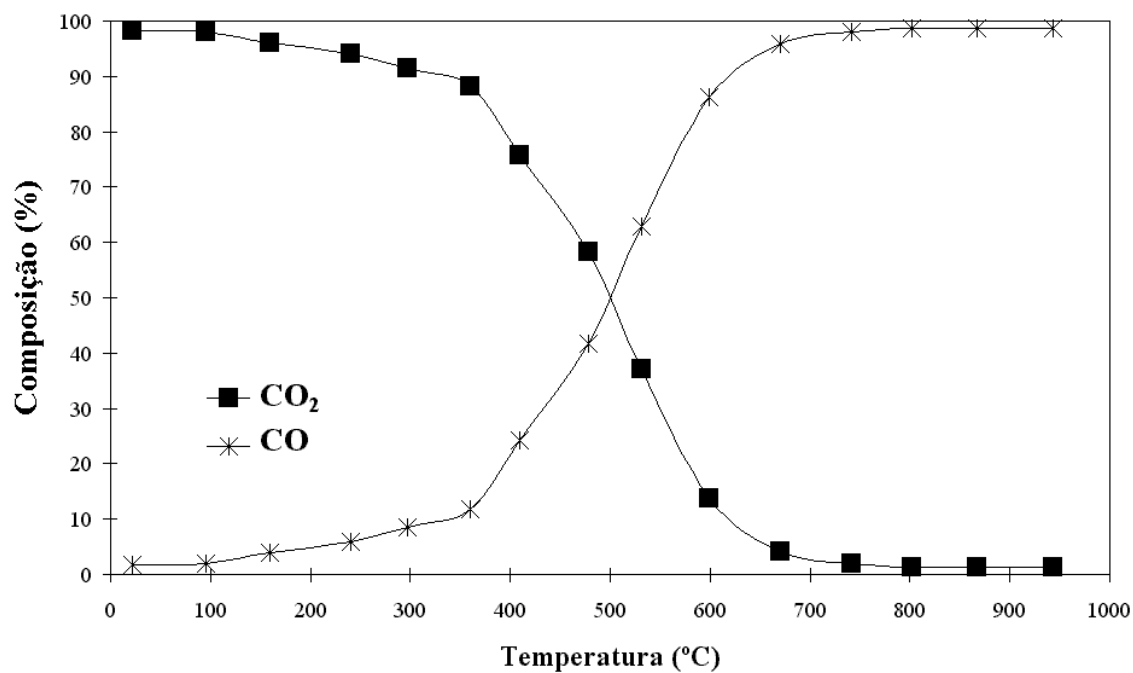


Figura 6.58. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Fe+4%V.

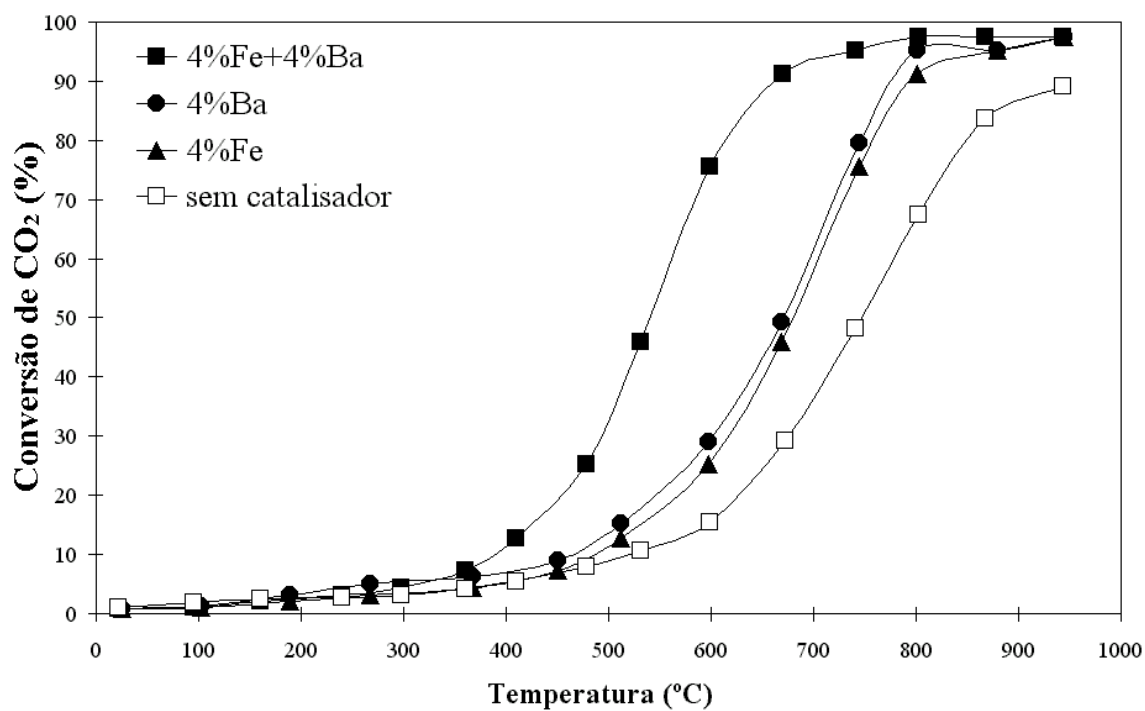


Figura 6.59. – Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%Fe e sistemas não catalítico, com 4%Ba e 4%Fe.

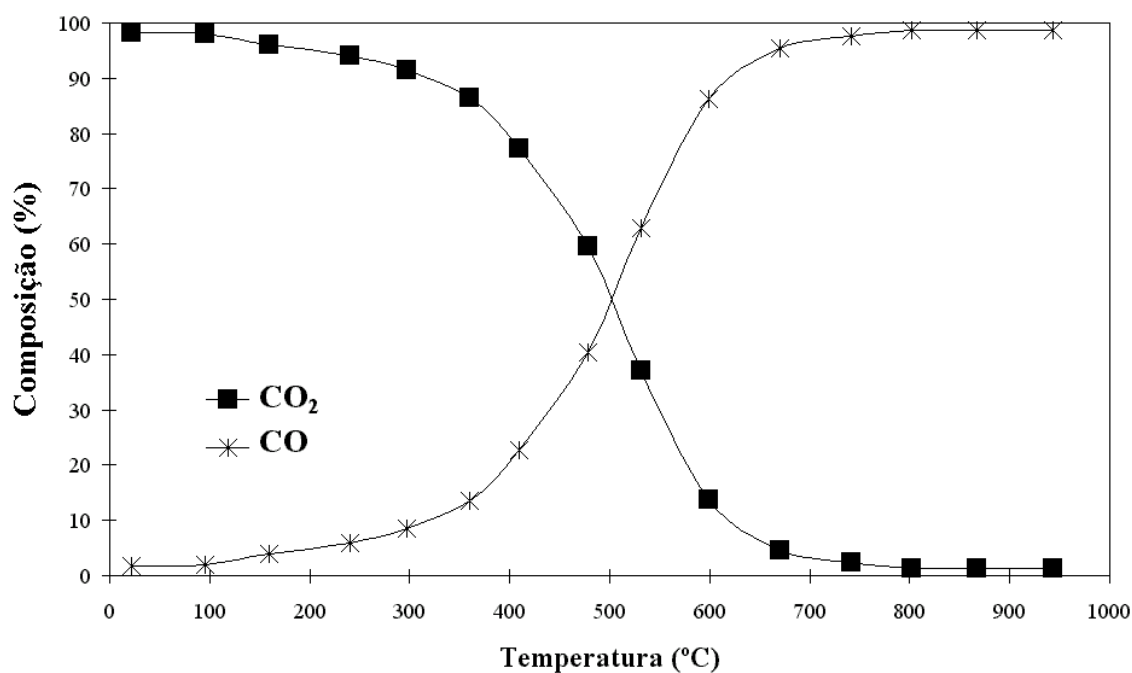


Figura 6.60. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Ba+4% Fe.

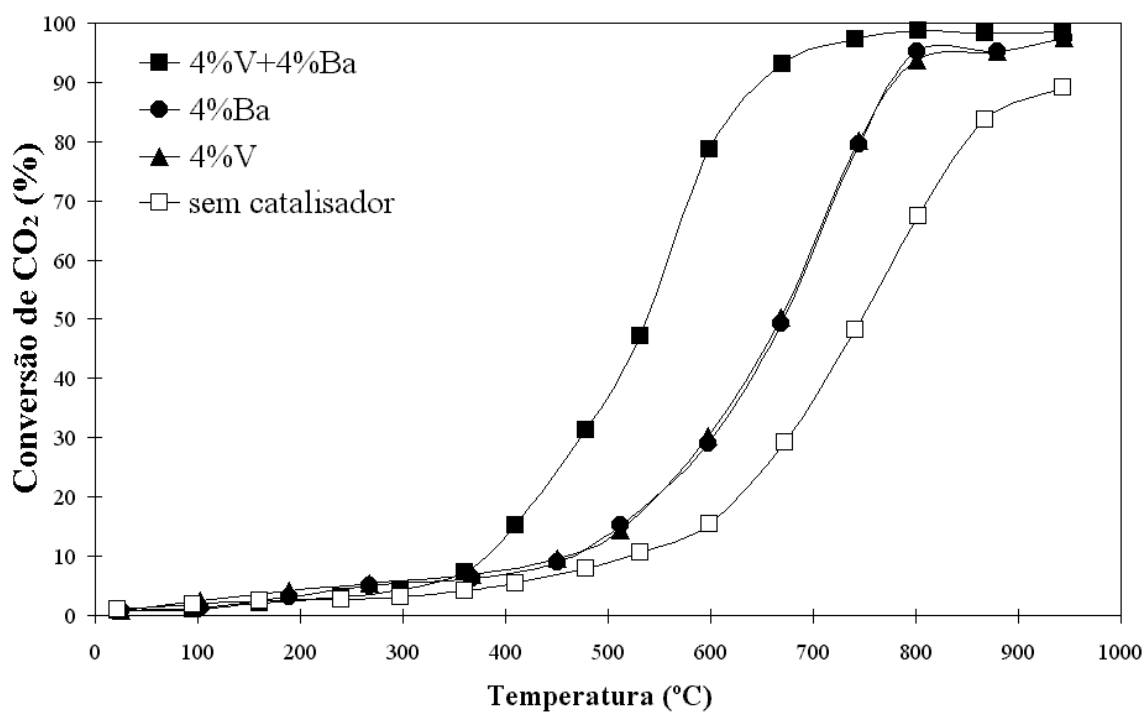


Figura 6.61. – Conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4% Ba+4% V e sistemas não catalítico, com 4% Ba e 4% V.

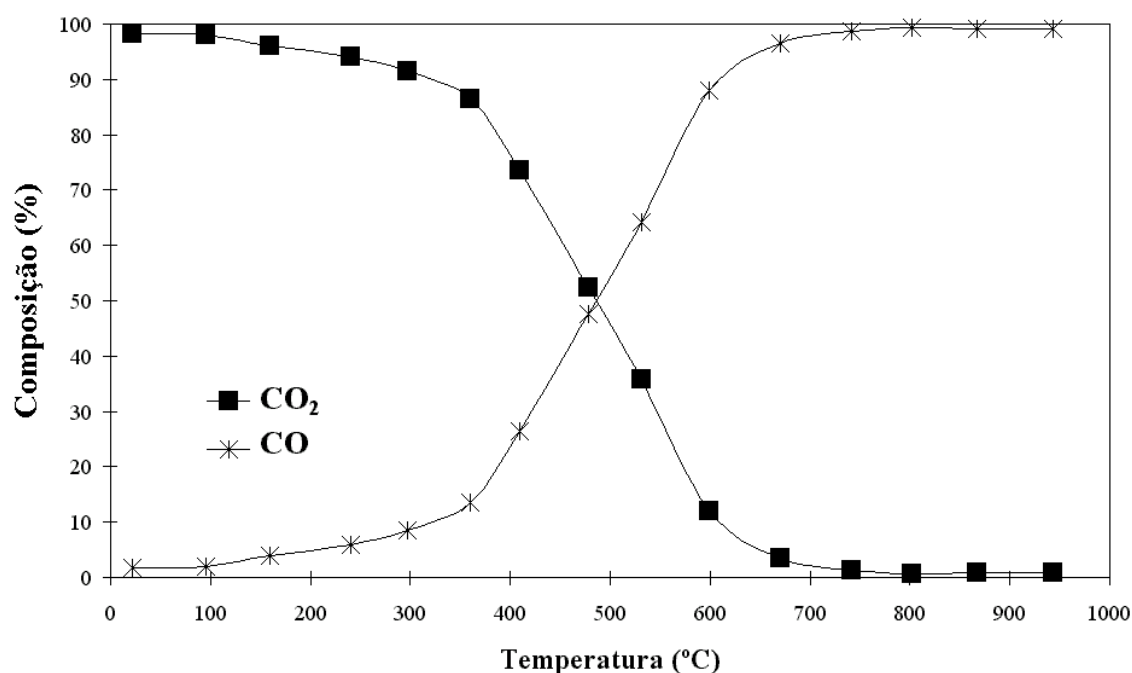


Figura 6.62. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO₂ em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária de 4%Ba+4%V.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que a adição de um catalisador ao carvão aumenta a conversão máxima de CO₂, sendo esta atingida a temperaturas bastante inferiores (650°C-800°C) às da reacção não catalítica (900°C). O Ni e o Co são catalisadores mais activos, pois a conversão máxima é total a 650°C. Estes resultados são concordantes com os resultados obtidos isotermicamente. Outros autores obtiveram também bons resultados com estes catalisadores [96, 112, 183].

A conversão de CO₂ é superior a baixas temperaturas (400°C-650°C) no caso das misturas, tal como foi observado nos ensaios cinéticos isotérmicos. A distribuição dos produtos de reacção obtidos para cada mistura não tem alterações significativas relativamente aos sistemas monometálicos, estando de acordo com o mecanismo de Boudouard. Os melhores efeitos sinérgicos foram conseguidos com misturas contendo V e Ba. Este comportamento pode ser atribuído à fusão destes catalisadores, conforme atrás referido.

A difracção de raios X *in situ* mostra que, à medida que a temperatura aumenta, na presença de CO₂, os carbonatos são decompostos em óxidos, que podem ser reduzidos pela reacção com o carvão a estados de oxidação mais baixos. O efeito catalítico observado para os carbonatos de metais alcalino-terrosos na reacção C-CO₂ pode ser interpretado de acordo com um ciclo-óxido

carbonato, em que as partículas do carbonato reagem com o carvão formando óxidos que reagem com o CO₂ para regenerar as espécies carbonadas.

À medida que a dispersão aumenta, os processos cíclicos ocorrem em mais centros activos da superfície do carvão, aumentando a velocidade de gaseificação. Os catalisadores mais activos parecem actuar como aceitadores de oxigénio do CO₂, transferindo-o para a superfície do carvão e recuperando o estado reduzido, segundo o mecanismo atrás descrito. Um comportamento semelhante foi observado por vários autores em várias atmosferas [129-136, 141, 140].

Tal como para as reacções C-NO e C-N₂O, existe também a possibilidade de se explicar o mecanismo de gaseificação catalítica com CO₂ com base na difusão de átomos de carbono nas partículas de catalisador, conforme referido por vários autores para a gaseificação e deposição de carbono noutras atmosferas [2, 171, 187, 189-193]. O primeiro passo deste mecanismo seria a dissolução e difusão de átomos de carbono desde a interface metal/carbono até à interface metal/gás. O CO₂ seria então quimissorvido dissociativamente na superfície do catalisador, havendo reacção de superfície dos átomos de carbono com as espécies adsorvidas. O facto de se ter observado sempre ordem zero relativamente ao carvão confirma a possibilidade de haver difusão de átomos de carbono através do metal.

6.6. COMPARAÇÃO DO CARVÃO COMERCIAL COM O CARVÃO DE RESÍDUOS

Com o objectivo de comparar o comportamento do carvão comercial com o carvão obtido a partir da carbonização e activação de caroços de pêssago, efectuaram-se ensaios de adsorção e de reacção a temperatura programada, nas mesmas condições dos estudos realizados com o carvão comercial (Tabela 6.2 e Figuras 6.63 e 6.64).

Tabela 6.2 - Valores de adsorção de CO₂ para o carvão comercial e o carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêssago, a diferentes temperaturas.

AMOSTRA	QUANTIDADES ADSORVIDAS (μmol CO ₂ /g carvão)				
	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Carvão comercial	2180.2	2013.7	1796.1	1593.6	1405.8
Carvão de resíduos	2134.8	1991.4	1773.2	1578.9	1379.0

A capacidade de adsorção do carvão de resíduos, na adsorção de CO_2 , é ligeiramente inferior à do carvão comercial, estando este facto relacionado com a área específica (que é maior no caso do carvão comercial). Na conversão de CO_2 (Figura 6.63), não existe diferença significativa de comportamento entre os carvões.

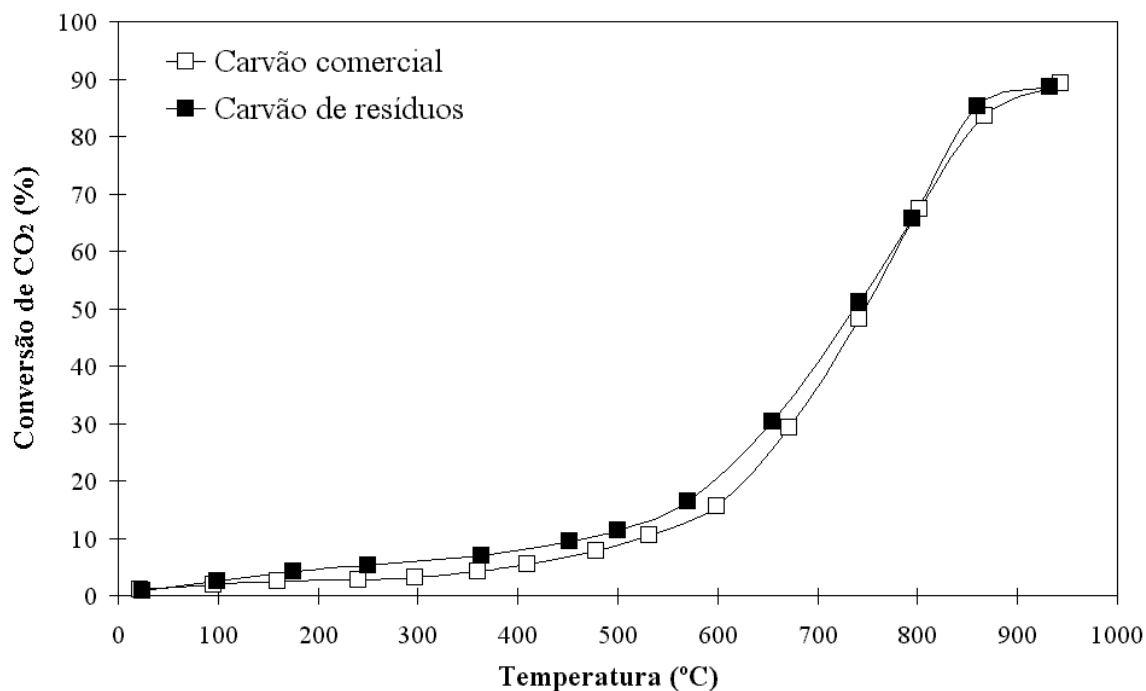


Figura 6.63. - Conversão de CO_2 em função da temperatura (TPR) para as amostras de carvão comercial e carvão obtido a partir de resíduos.

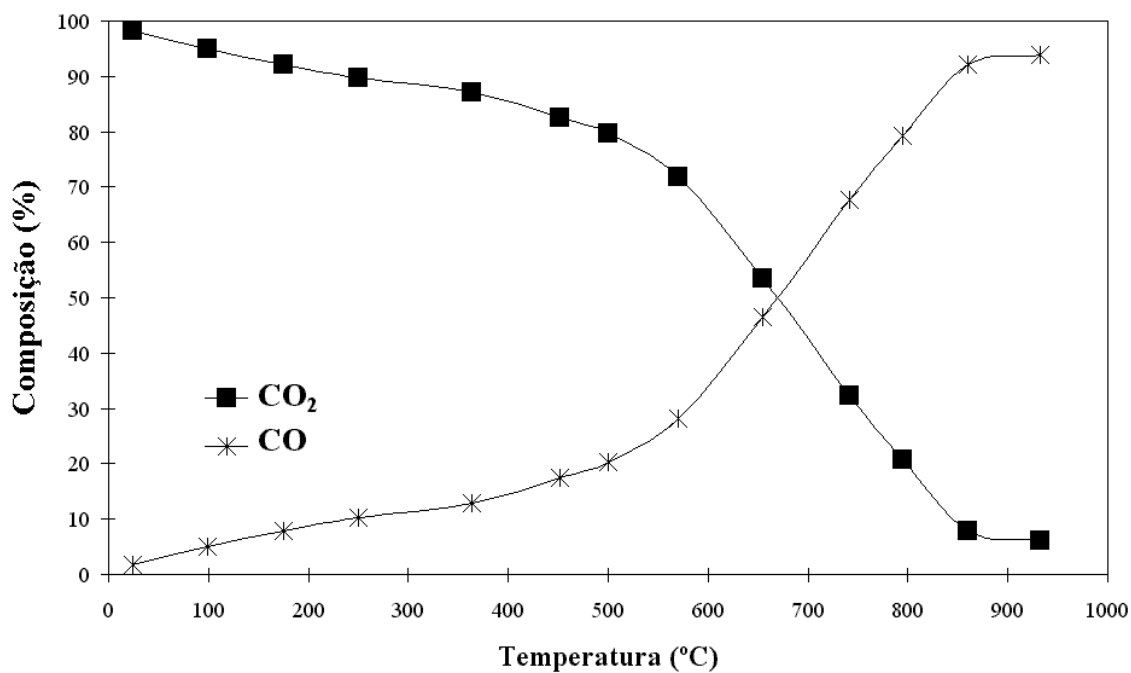


Figura 6.64. – Produtos da reacção provenientes da conversão de CO_2 em função da temperatura (TPR) para a amostra de carvão obtido a partir de resíduos.

No que diz respeito aos produtos de reacção, a Figura 6.64 mostra que a evolução dos mesmos é semelhante à verificada para o carvão comercial, existindo CO juntamente com algum CO₂ remanescente, de acordo com a reacção de Boudouard.

6.7. CONCLUSÕES

Os melhores aditivos para a adsorção de CO₂ foram Fe, Mg, Ni e V.

Os catalisadores mais activos na conversão CO₂ foram Co, Ni e Mn. A adição de catalisadores provoca uma diminuição nas energias de activação e a ordem da reacção é 1.

Os resultados obtidos por difracção de raios X *in situ* mostraram que os catalisadores são reduzidos a estados de oxidação mais baixos. As misturas contêm uma mistura das fases presentes nos sistemas monometálicos (óxidos metálicos ou o metal, com excepção do caso do Ba e Mg sob a forma de carbonatos). Com o aumento da temperatura observou-se, em alguns sistemas, fusão de algumas fases.

As misturas mais activas contêm V e Ba. Este efeito pode estar relacionado com a capacidade destes catalisadores fundirem em condições reaccionais, aumentando a interacção catalisador/carvão. As misturas que exibiram maior efeito sinérgico foram as de 4%Cu+4%V e 4%Fe+4%V.

Como produto apenas se obteve CO juntamente com algum CO₂ não reagido, sendo a quantidade de CO obtida aproximadamente o dobro da de CO₂ que reage, segundo o esperado pela reacção de Boudouard.

Com base nos resultados obtidos por difracção de raios X e conversão a temperatura programada, a reacção de conversão de CO₂ parece também exigir uma superfície de catalisador reduzida. A capacidade do metal quimissorver CO₂ e promover a transferência de oxigénio para a superfície do carvão parece aumentar a actividade do catalisador.

O mecanismo provável no caso dos metais alcalino-terrosos, parece ser um processo cíclico que envolve a conversão dos carbonatos metálicos em óxidos, seguido de uma transferência de oxigênio para a superfície do carvão e evolução de CO.

Comparando os dois tipos de carvões estudados, não se observam diferenças significativas na conversão e adsorção de CO₂.

CAPÍTULO 7

ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE SO₂

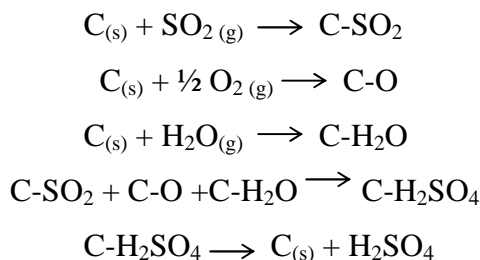
7.1. INTRODUÇÃO

Os gases de escape provenientes da combustão de combustíveis fósseis, incineração de resíduos sólidos e dos automóveis contêm SO₂, um gás denso, incolor e de cheiro forte característico, que (juntamente com os óxidos de azoto) é um dos principais responsáveis pela chuva ácida [1, 383-388]. A amónia proveniente das actividades agrícolas também pode causar acidez das chuvas, embora em menor escala [1]. O aumento destes componentes ácidos na atmosfera tem sido considerado como sendo a maior causa de danos em plantas, peixes e em todas as comunidades biológicas devido à redução do pH das águas de rios, lagos e ribeiros, e ao empobrecimento dos solos agrícolas devido à lixiviação dos nutrientes das plantas. As chuvas ácidas provocam também efeitos nefastos na saúde humana e degradação de edifícios e monumentos de áreas urbanas [1, 383]. Os óxidos de enxofre e azoto são responsáveis pela diminuição da camada de ozono na atmosfera, facto que provoca várias doenças respiratórias e dermatológicas [1, 384, 388].

Os sistemas de dessulfurização com carvões activados têm tido um enorme sucesso comercial, uma vez que podem remover até quase 100% do SO₂ proveniente dos gases de escape da combustão [387, 389]. Outra vantagem do carvão activado é que o mesmo consegue remover, além do SO₂, quase todo o tipo de impurezas contidas nesses gases, incluindo metais pesados, compostos orgânicos, NO_x e outros tóxicos ambientais [44, 49, 387, 389, 393], tendo sido a remoção simultânea de SO₂ e NO_x estudada por vários autores [6, 44-46, 49, 84, 390-397]. Contudo parece que ambas as espécies competem para o mesmo tipo de centros activos, embora o SO₂ pareça ser mais fortemente adsorvido que o NO [393].

A remoção de SO₂ usando carvão activado tem assim sido intensamente estudada [21, 30, 40, 45, 46, 49, 82, 388, 389, 393-395, 398-416], havendo muitos autores que recuperam o SO₂ adsorvido sob a forma de ácido sulfúrico [84, 384, 385, 391, 394, 399-401, 403, 407, 409, 414, 417-421].

Em alguns dos seus trabalhos, Davini determinou a quantidade de SO₂ adsorvido no carvão por titulação do H₂SO₄ formado com NaOH [399-401, 403]. Outros autores usaram métodos semelhantes para quantificar a quantidade não adsorvida e/ou dessorvida [409, 412, 419]. Pode também obter-se ácido sulfúrico fazendo reagir o SO₂ com O₂ e H₂O, a temperaturas inferiores a 200°C, tendo sido proposto um mecanismo para esta reacção [44, 408, 409, 418]:



De acordo com este mecanismo, Lizzio e DeBarr [408] observaram que a velocidade de adsorção de SO₂ é dada pela expressão:

$$r = k [C] [\text{SO}_2]^n$$

onde r é a velocidade de adsorção, k é a constante cinética, $[C]$ é a concentração de centros livres no carvão, $[\text{SO}_2]$ é a pressão parcial de SO₂ e n é a ordem da reacção relativamente ao SO₂.

Para concentrações de SO₂ inferiores a 1500 ppm, os mesmos autores obtiveram ordens da reacção entre 0.5 e 1. Para concentrações de SO₂ superiores a 1500 ppm, a reacção é de ordem 0. Quando a pressão parcial de SO₂ é constante, a velocidade de adsorção do SO₂ (e conversão em H₂SO₄) é directamente proporcional ao número de centros activos livres [408].

Existem outros métodos para determinar a quantidade adsorvida de SO₂, tais como a espectroscopia de ultra violeta [402, 422] de infra-vermelho [422-425], TGA [21, 44, 49, 387, 389, 398, 406, 418], TPD [41, 408, 421], além do uso de detectores fotométricos [417, 418] e de detectores de chama [426].

Davini demonstrou que existem dois tipos de adsorção de SO₂ na superfície do carvão, o SO₂ “fracamente ligado” (fisicamente adsorvido), que é facilmente dessorvido a 120°C, e o SO₂ “fortemente ligado” (quimicamente adsorvido), que só dessorve a temperaturas superiores a

350°C [399-401]. Outros autores verificaram também a existência destes dois tipos adsorção de SO₂ [21, 41, 411, 412, 414, 421]. Davini propôs um mecanismo em que há uma adsorção física de SO₂ muito rápida, que com o tempo se transforma em quimissorção, dependendo o processo da natureza química da superfície do carvão [400].

Vários autores concluíram que a presença de grupos de superfície de natureza básica (provavelmente com estrutura pirónica) aumentam a adsorção de SO₂ no carvão [21, 40, 399-401, 403, 416, 427]. A quantidade de SO₂ quimicamente adsorvido parece depender dos grupos de superfície presentes no carvão [384, 389, 409, 410, 428-430], enquanto que o SO₂ fisicamente adsorvido depende mais das características gerais da superfície [40, 399-401, 408, 410, 427, 429, 430]. A presença de grupos oxigenados de natureza ácida diminui a adsorção [400, 401, 403, 416], contudo a presença de grupos de natureza básica como carbonilo e cetona parece aumentar a capacidade de adsorção do SO₂, na presença de água e oxigénio [82].

Mochida *et al.* sugeriram que os grupos carbonilo (principalmente benzilo) podem ser responsáveis pelo aumento da adsorção de SO₂ em certas fibras de carbono [420]. De facto, uma vez que o SO₂ é um gás de natureza ácida, é de esperar que um carvão com uma superfície com propriedades básicas tenha maior capacidade de adsorção de SO₂. Esta interacção com os grupos básicos foi também observada por outros autores usando carvões activados [44, 387, 389, 400, 422].

Moreno-Castilla *et al.* observaram que os óxidos alcalinos de Na, K e Rb aumentavam a capacidade de adsorção a temperaturas mais elevadas [411]. Os óxidos e os carbonatos de cálcio também podem aumentar a capacidade de adsorção [383, 404, 424, 431-438]. O mesmo se verifica com o uso de aditivos tais como Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Ni, V, Mo, Cr, Mn, Ag, Cd e Pb [402, 405, 413, 419]. A adsorção de SO₂ depende da dispersão do metal no carvão. Como o processo de adsorção é limitado por difusão interna, a capacidade de adsorção aumenta quando o metal se encontra sobretudo na superfície externa do carvão [402].

Neste capítulo apresenta-se um estudo qualitativo de adsorção SO₂, em carvão activado impregnado com vários catalisadores e respectivas misturas binárias, a várias temperaturas. Variou-se ainda a concentração inicial de SO₂, e obtiveram-se curvas cinéticas que permitiram determinar velocidades de adsorção e ordens de reacção. A capacidade de adsorção de SO₂ do carvão comercial foi comparada com a do carvão obtido a partir de resíduos.

7.2. ESTUDO DA ADSORÇÃO

Efectuaram-se ensaios preliminares de adsorção de SO₂ a 20°C para as amostras de carvão original e impregnadas com 4%Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V e respectivas misturas binárias. Verificou-se que a capacidade de adsorção das misturas era aproximadamente igual à soma das capacidades de adsorção das amostras monometálicas componentes. Os valores obtidos para este estudo preliminar encontram-se no Anexo C, Tabela C.40.

Realizaram-se ensaios de adsorção a outras temperaturas (50°C-150°C), para os sistemas monometálicos e misturas cuja capacidade de adsorção tinha-se revelado ser ligeiramente superior à soma das obtidas para as amostras monometálicas a 20°C. Os resultados obtidos apresentam-se nas Figuras 7.1 e 7.2. (valores no Anexo C, Tabelas C.41 e C.42).

Quantidade de SO₂ adsorvida (μmol SO₂/g C)

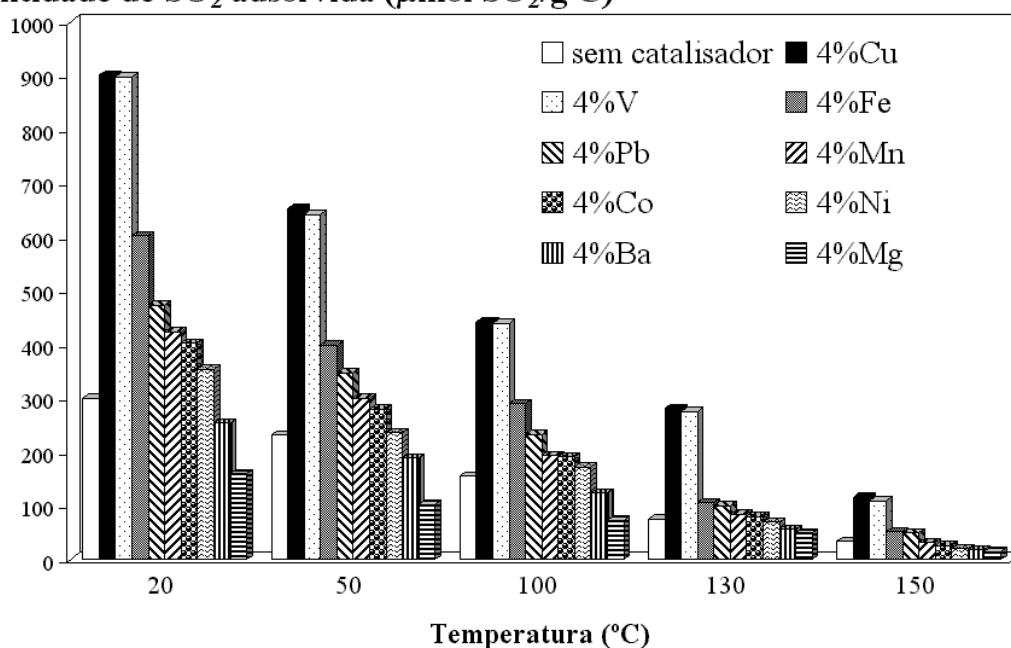


Figura 7.1. – Quantidades de SO₂ adsorvidas a várias temperaturas, para vários sistemas catalíticos e sem catalisador.

As Figuras 7.1 e 7.2 mostram que quantidade de SO₂ adsorvida diminui com o aumento de temperatura, conforme observado por outros autores [401, 403, 407, 409, 412, 415, 419, 421]. A adição de um metal aumenta a capacidade de adsorção do carvão, com excepção das amostras contendo Ba e Mg. Os melhores aditivos são o Cu, V e Fe. Estudos efectuados por outros autores também mostraram que o Co, Ni, Mn, Fe e V [402, 405, 413] aumentam a adsorção de SO₂.

Quantidade de SO₂ adsorvida (μmol SO₂/g C)

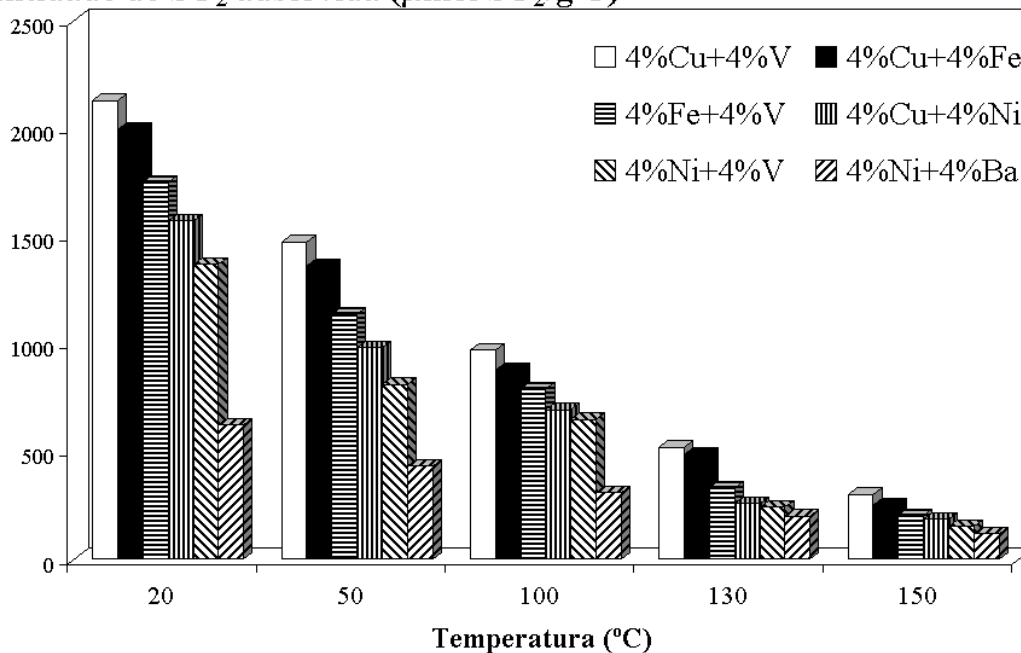


Figura 7.2. – Quantidades de SO₂ adsorvidas a várias temperaturas, para várias misturas binárias.

As Figuras 7.3 a 7.17 mostram a evolução da quantidade de SO₂ adsorvida com o tempo, para várias concentrações iniciais de SO₂. Em virtude da semelhança entre os resultados obtidos apresentam-se as curvas cinéticas obtidas a 20°C, estando as referentes às temperaturas de 50°C, 100°C, 130°C e 150°C no Anexo F.

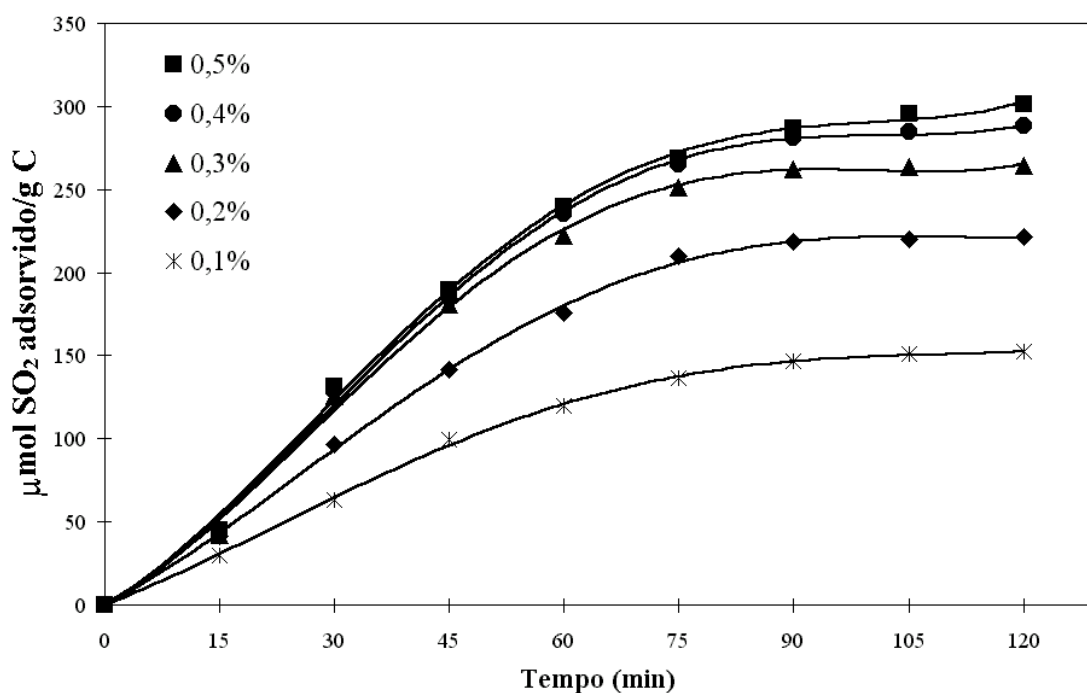


Figura 7.3. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão sem catalisador, usando várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor.

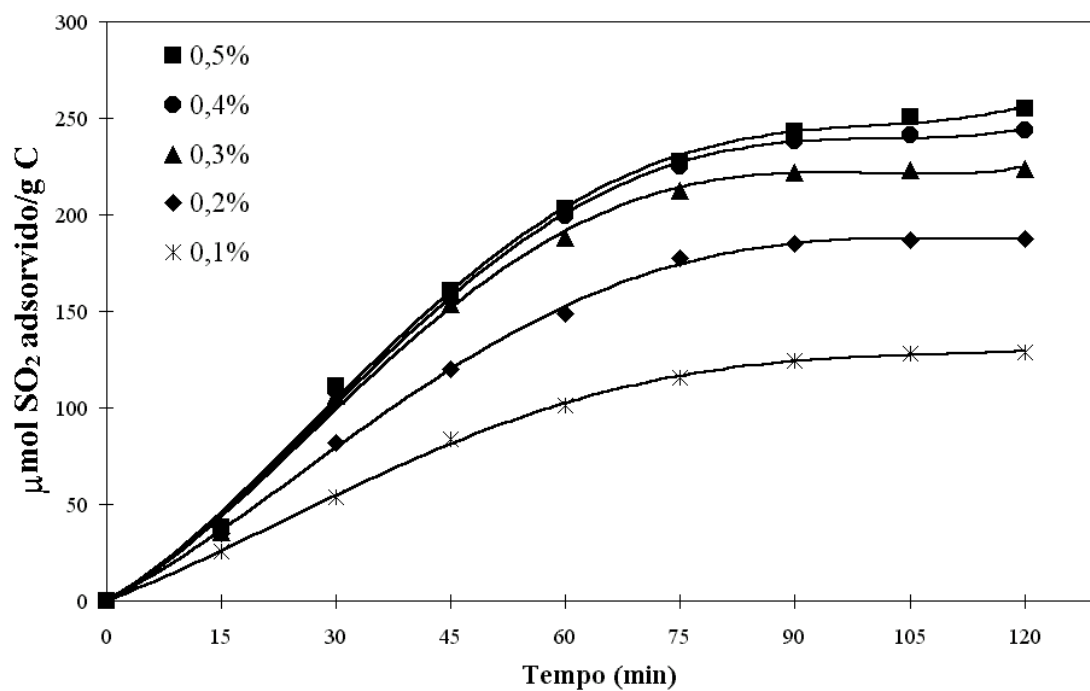


Figura 7.4. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com 4% Ba, usando várias concentrações de SO_2 à entrada do reator.

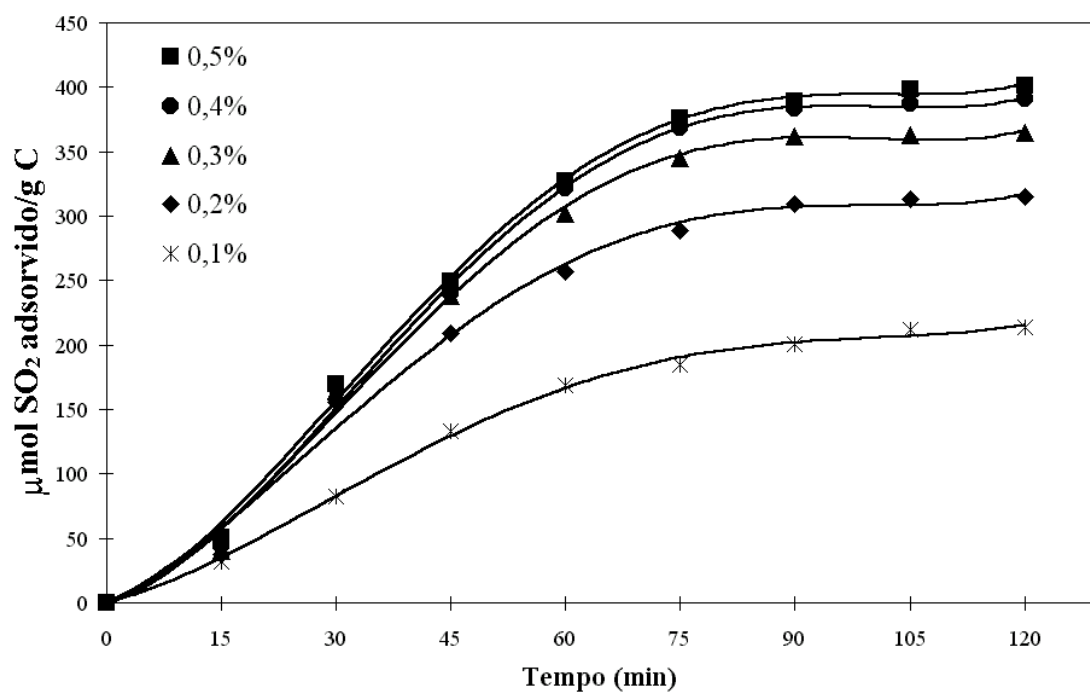


Figura 7.5. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com 4% Co, usando várias concentrações de SO_2 à entrada do reator.

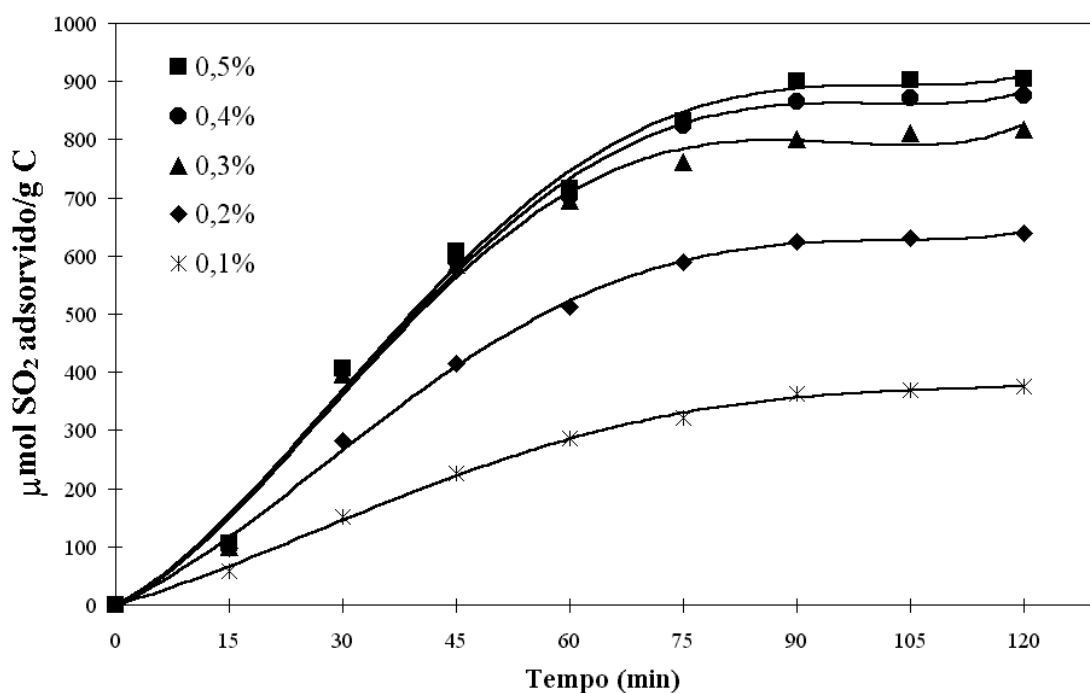


Figura 7.6. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com 4%Cu, usando várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor.

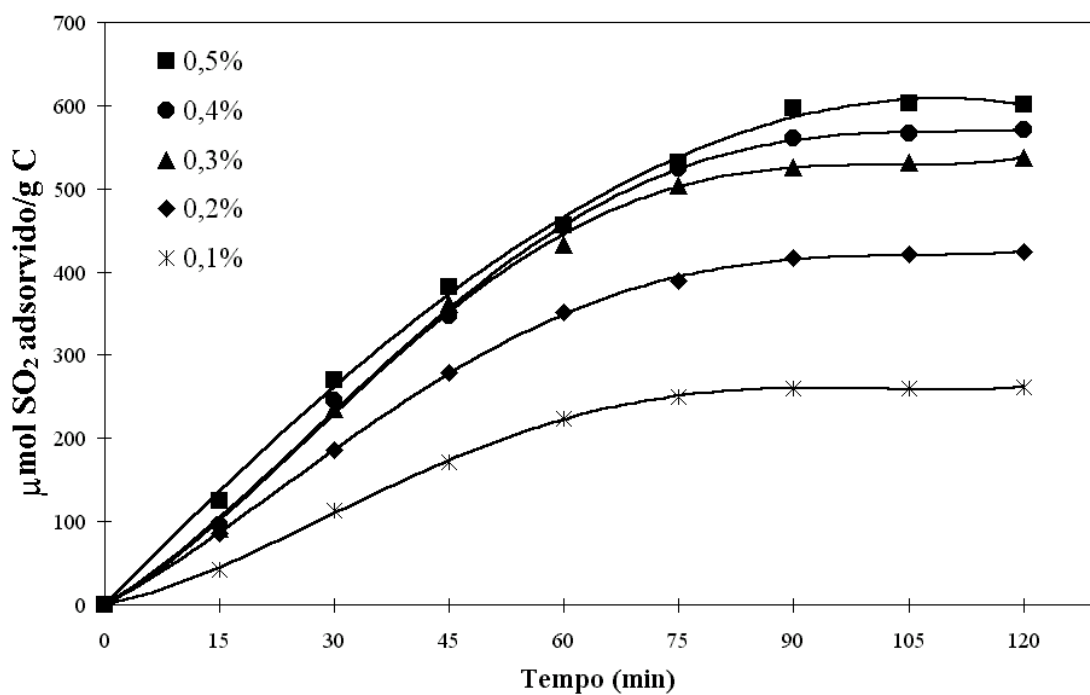


Figura 7.7. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com 4%Fe, usando várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor.

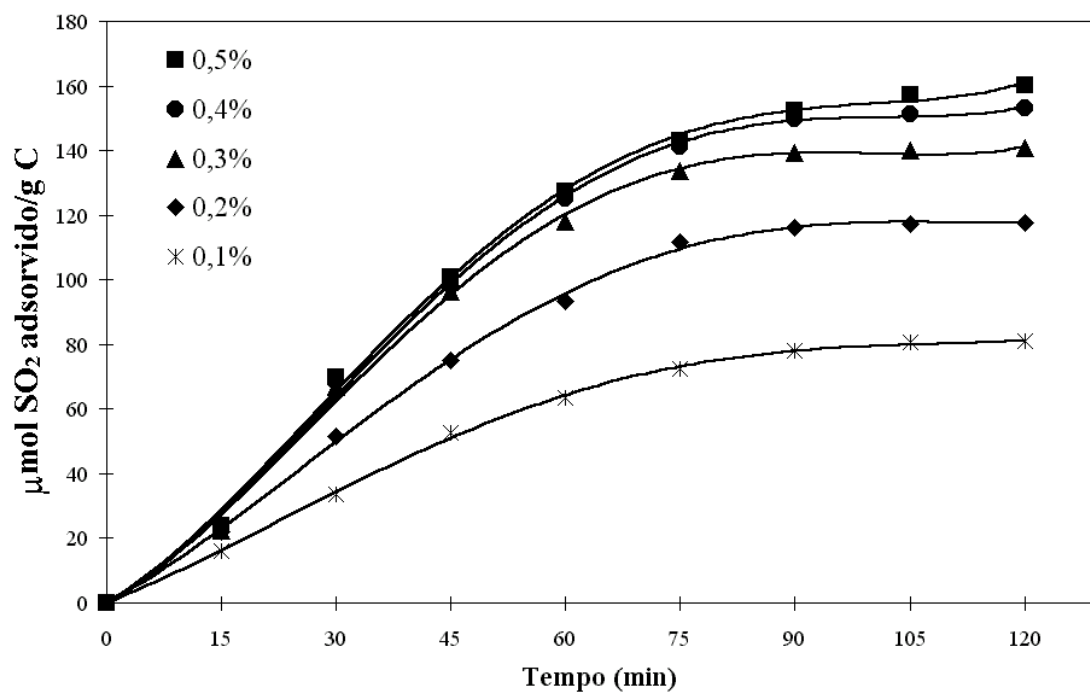


Figura 7.8. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com 4%Mg, usando várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor.

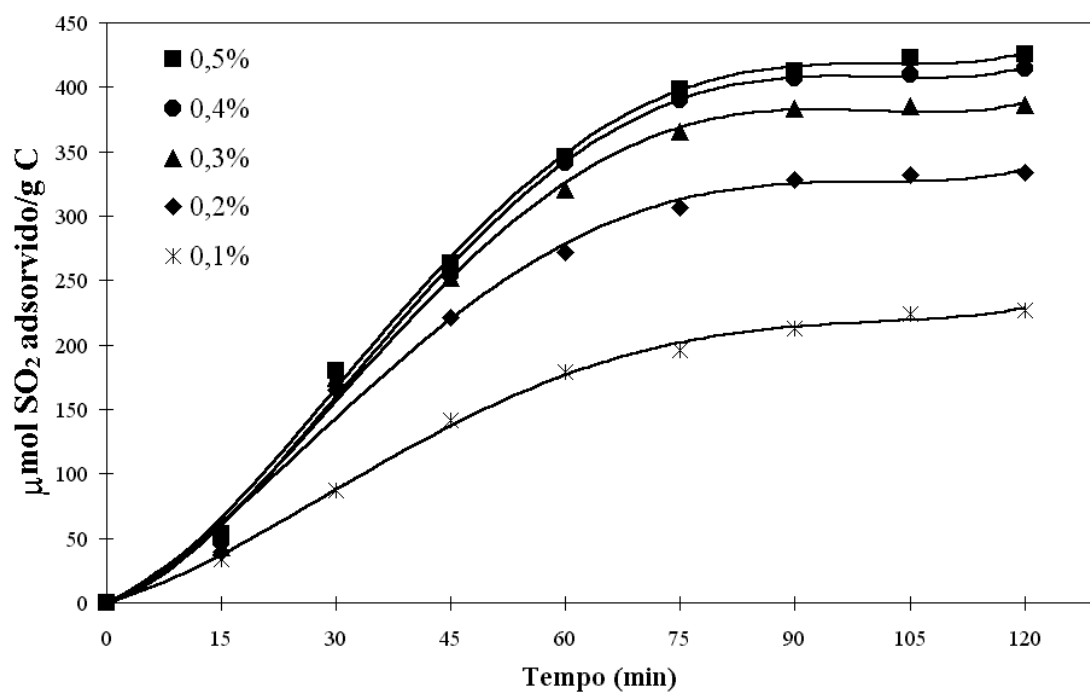


Figura 7.9. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com 4%Mn, usando várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor.

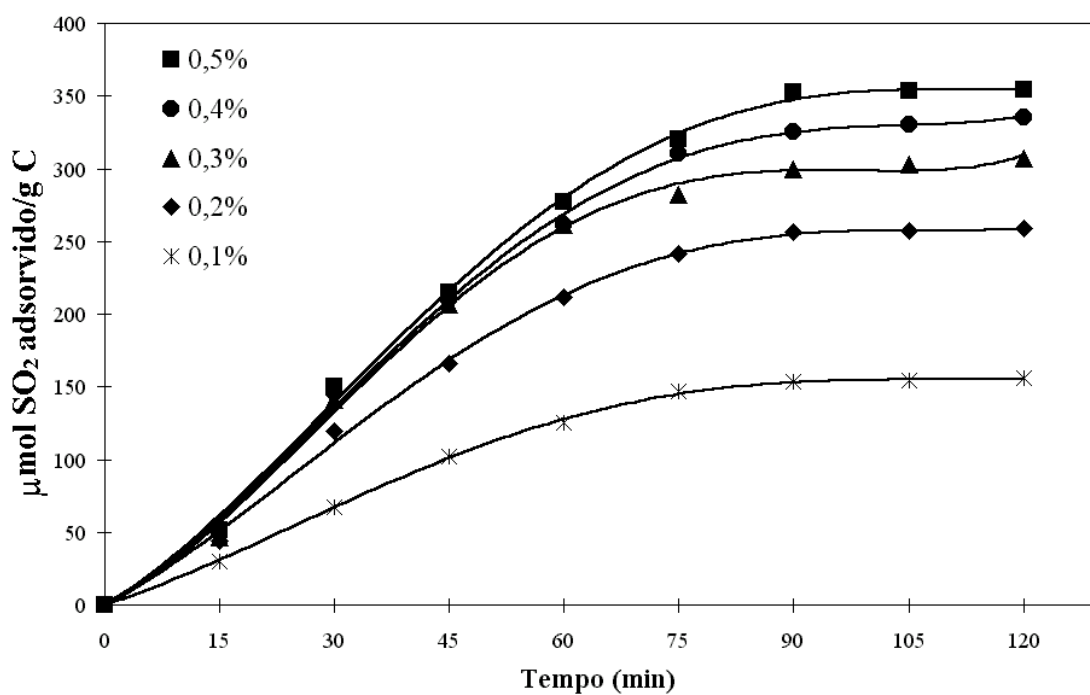


Figura 7.10. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com 4%Ni, usando várias concentrações de SO_2 à entrada do reator.

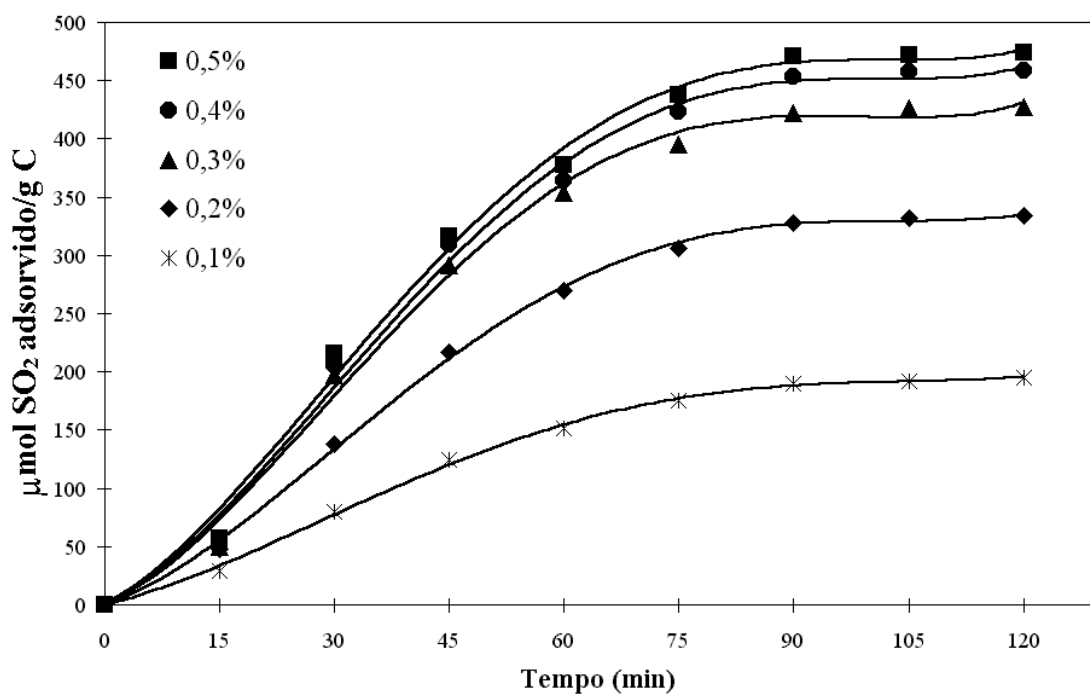


Figura 7.11. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com 4%Pb, usando várias concentrações de SO_2 à entrada do reator.

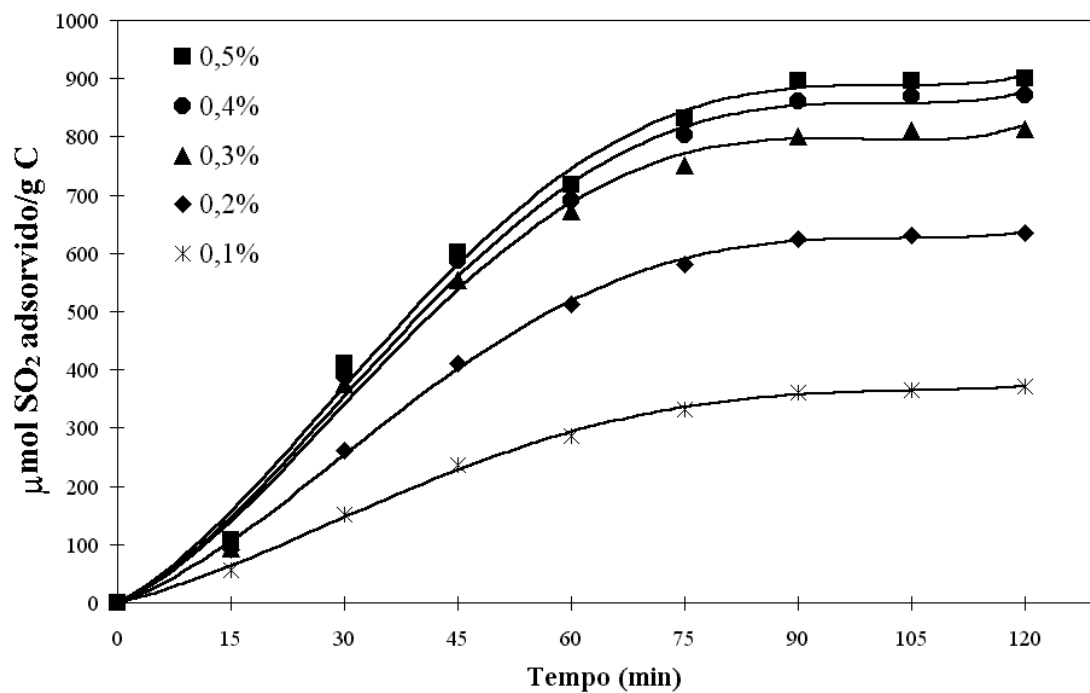


Figura 7.12. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com 4%V, usando várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor.

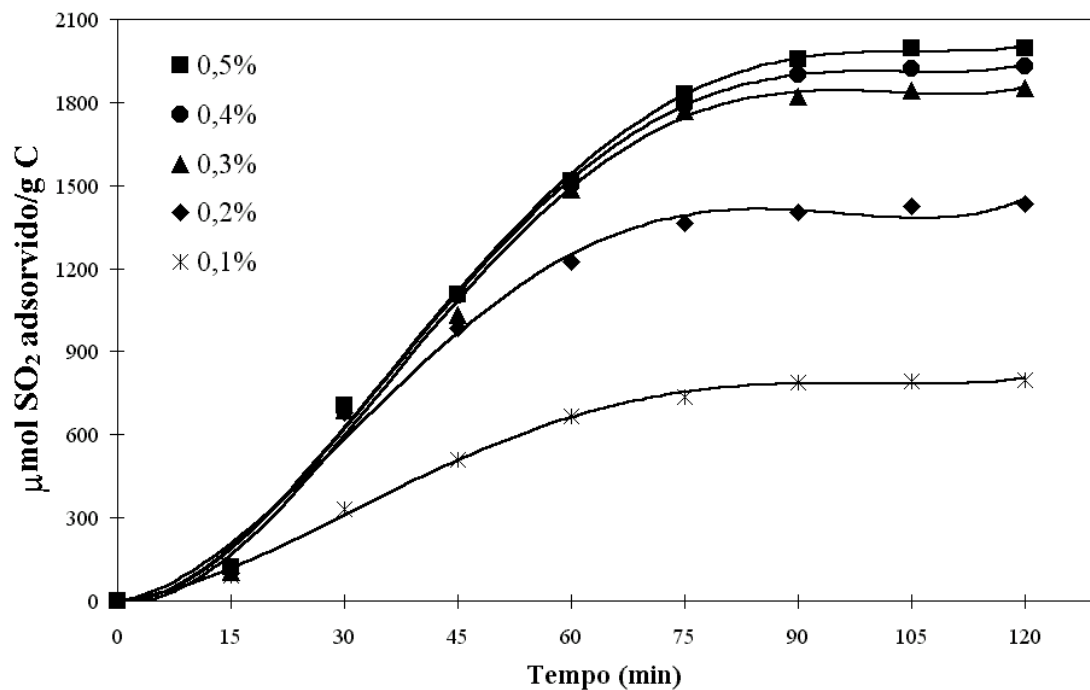


Figura 7.13. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4%Fe, usando várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor.

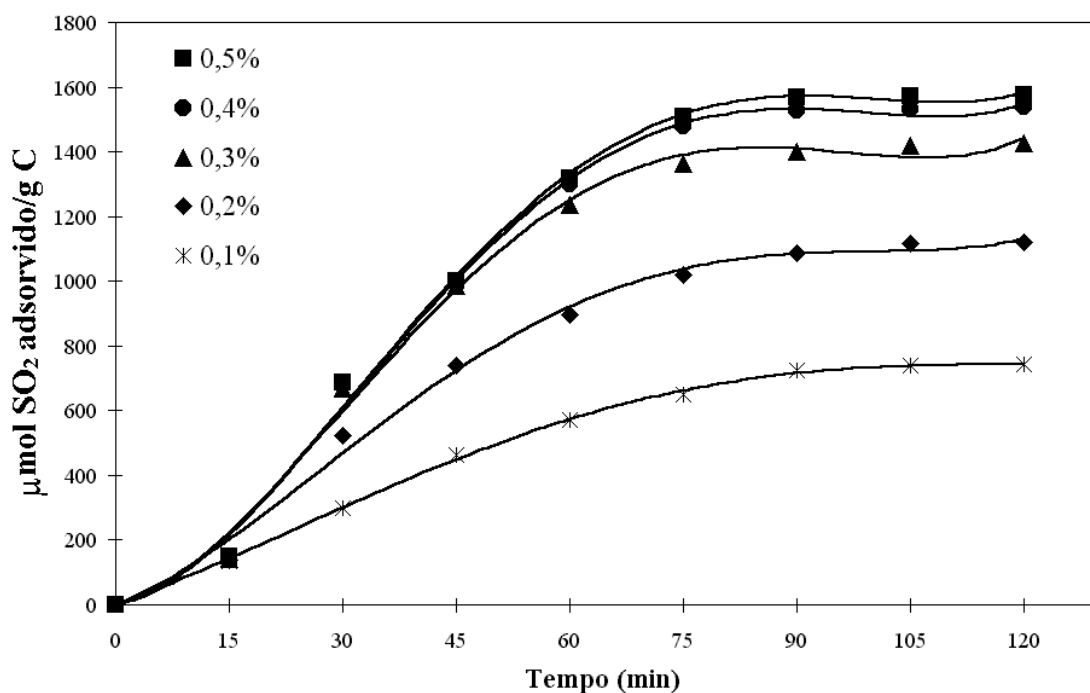


Figura 7.14. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4%Ni, usando várias concentrações de SO_2 à entrada do reator.

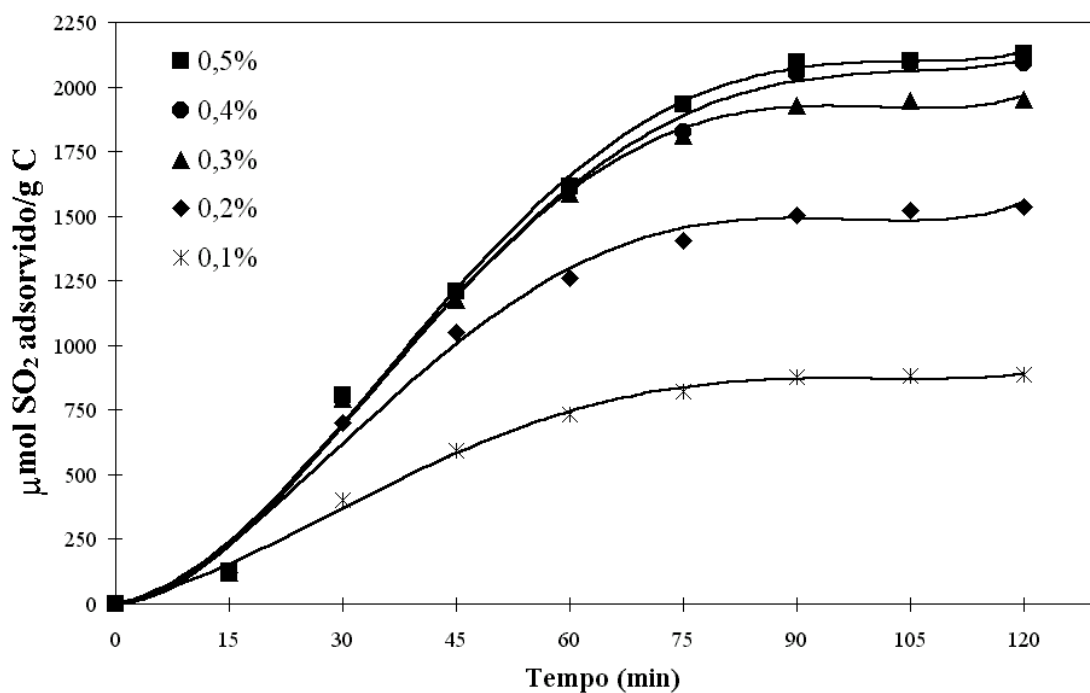


Figura 7.15. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4%V, usando várias concentrações de SO_2 à entrada do reator.

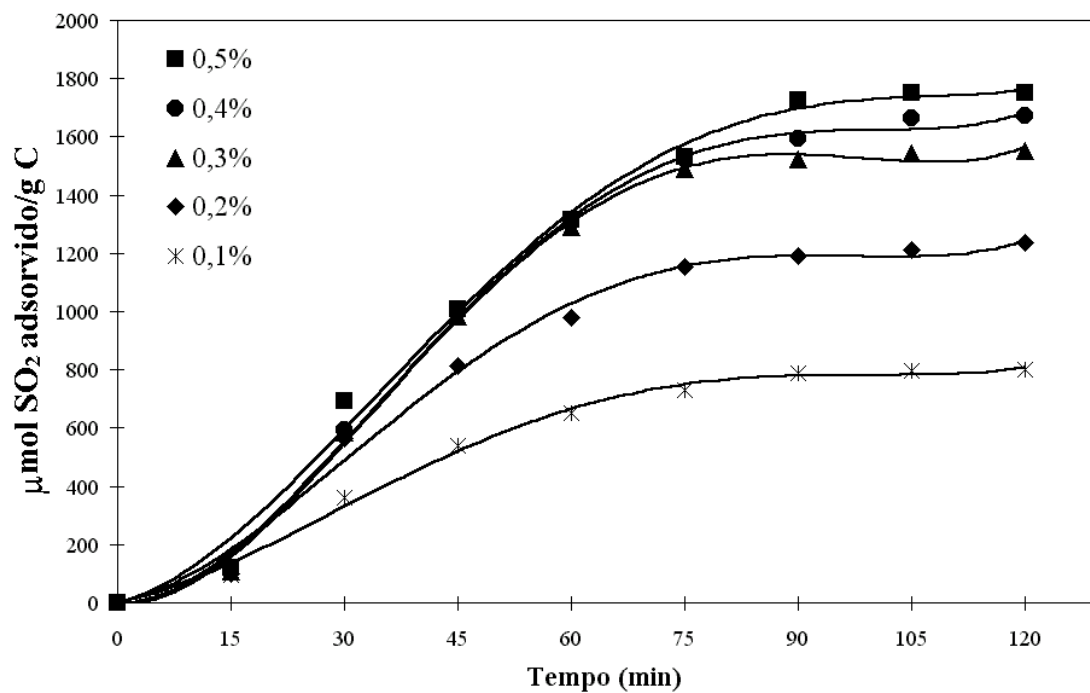


Figura 7.16. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Fe+4%V, usando várias concentrações de SO₂ à entrada do reator.

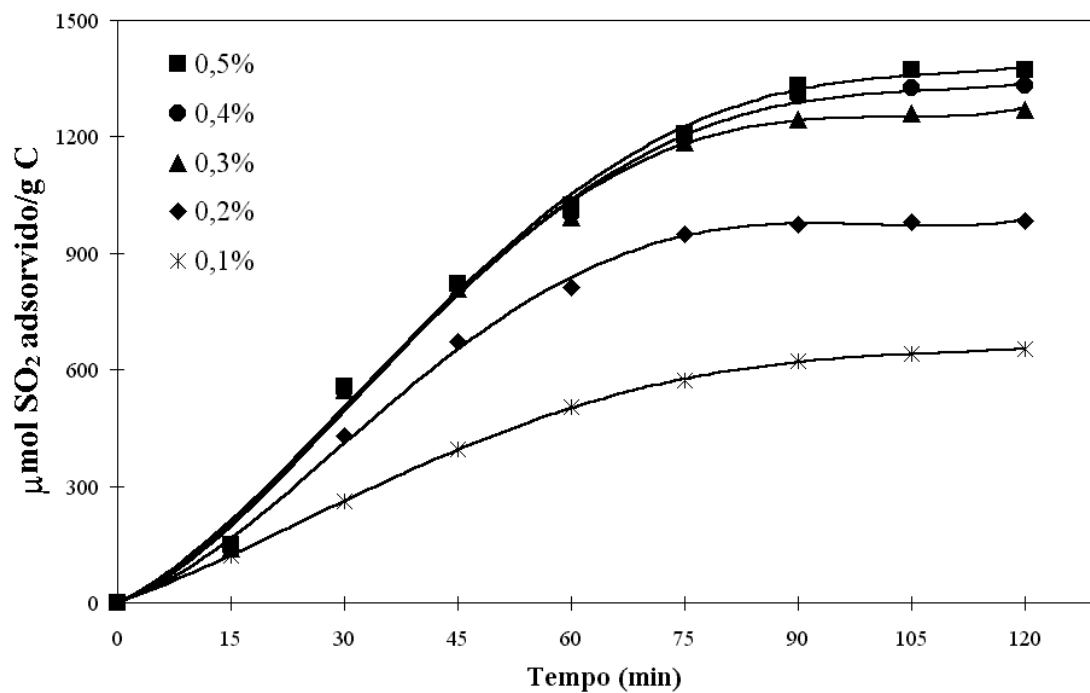


Figura 7.17. – Curvas cinéticas de adsorção, a 20°C, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Ni+4%V, usando várias concentrações de SO₂ à entrada do reator.

Pela observação das curvas cinéticas de adsorção, verificou-se a semelhança das mesmas para todos os catalisadores e misturas, incluindo a amostra sem catalisador. As maiores diferenças consistiram na quantidade adsorvida por cada amostra. As curvas têm formas semelhantes às obtidas por outros autores [384, 387, 389, 400, 408, 410, 418, 422, 430, 431, 439].

Verifica-se que para concentrações inferiores a 0.2% de SO₂, a concentração de equilíbrio atinge-se ao fim de 75 minutos. A velocidade inicial de adsorção (calculada com os pontos obtidos até 45 minutos de reacção) é maior para os sistemas impregnados com Cu, V e Fe (valores no Anexo C, Tabelas C.43 a C.47) e diminui com o aumento de temperatura. A ordem da reacção até 3% de SO₂ varia entre 0.5 e 0.9 (Tabela C.48 do Anexo C), consoante os sistemas e consoante a temperatura. Para concentrações superiores a 0.3% de SO₂, a concentração de equilíbrio atinge-se ao fim de 90 minutos e a ordem da reacção é zero. Estes valores são semelhantes aos obtidos por Lizzio e DeBarr [408].

7.3. ESTUDO DA DESSORÇÃO

Fez-se o estudo da dessorção de SO₂ a várias temperaturas de dessorção: 150°C, 200°C, 250°C, 300°C e 350°C. Por titulação, observou-se que a dessorção ocorria a 350°C, independentemente da temperatura de adsorção.

Com o objectivo de verificar a interacção do SO₂ com o carvão ou catalisador, efectuaram-se dois ensaios de TPD para as amostras de carvão sem catalisador e para a amostra impregnada com V, após adsorção de SO₂ a 20°C, durante 2 horas. Além das massas 28 (CO) e 44 (CO₂) também se monitorizou a massa 64 (SO₂). Não se efectuou o pré-tratamento das amostras a 100°C, de modo a ver se existia SO₂ fisicamente adsorvido.

Os espectros obtidos foram desconvolucionados da forma descrita no Capítulo 3. Os resultados obtidos apresentam-se nas Figuras 7.18 a 7.20 e os respectivos parâmetros no Anexo C, Tabelas C.3 e C.4. Nas Tabelas 7.1 e 7.2 encontra-se a identificação das bandas obtidas por desconvolução.

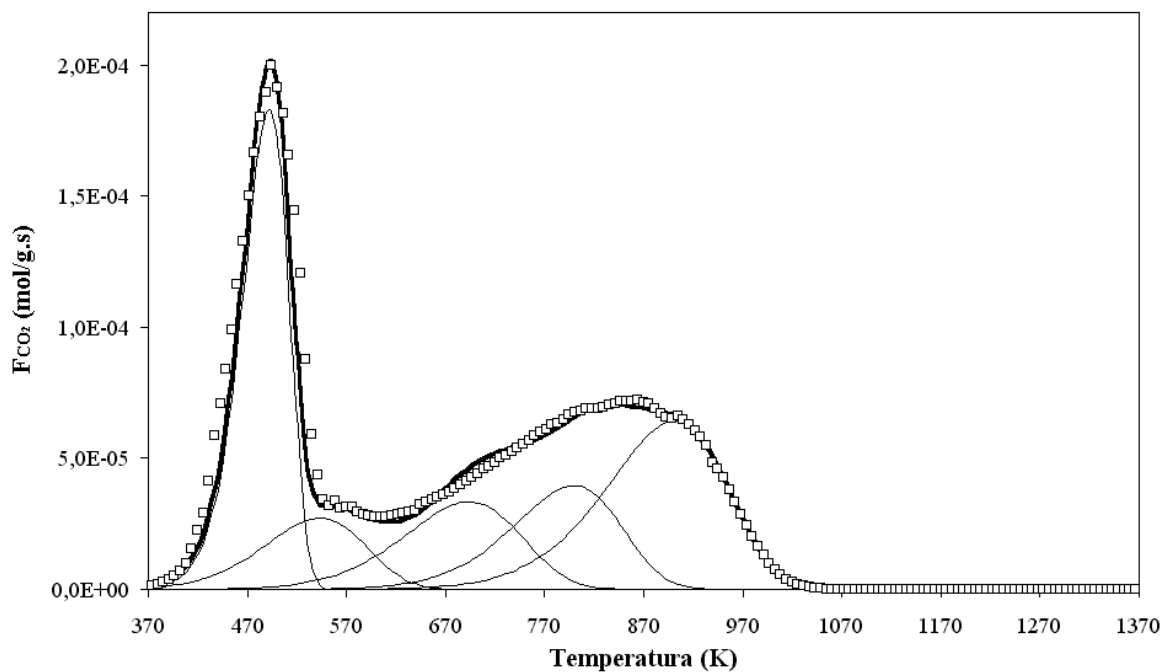


Figura 7.18. - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO₂ ao longo da temperatura, para o carvão sem catalisador, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C.

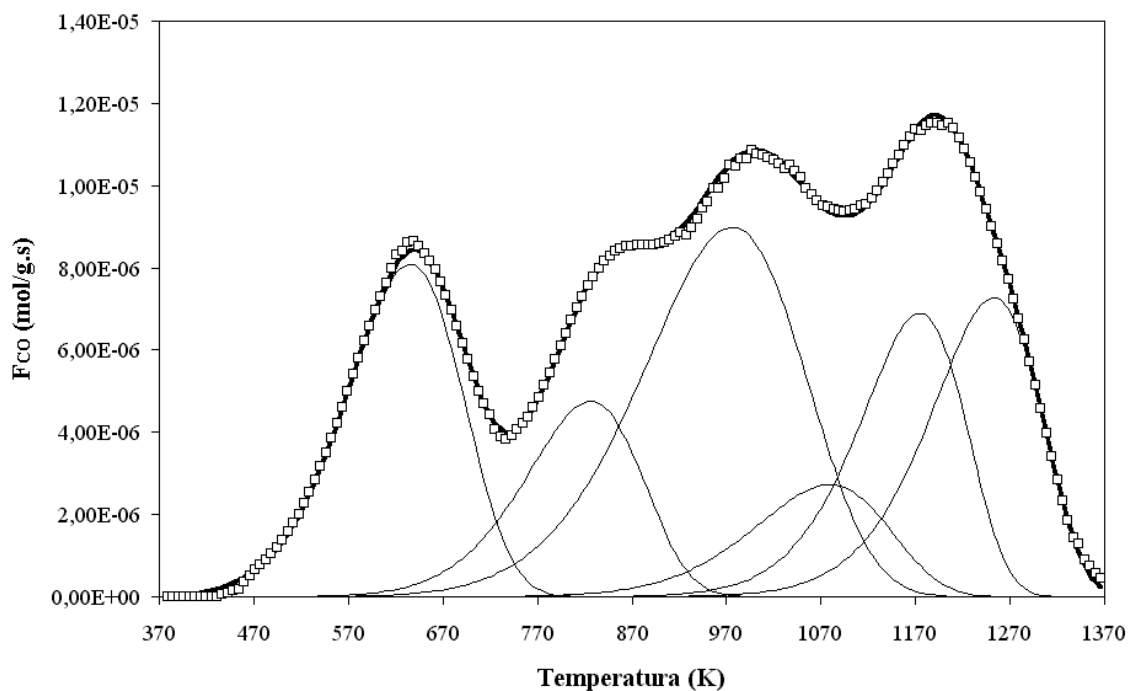


Figura 7.19. - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO ao longo da temperatura, para o carvão sem catalisador, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C.

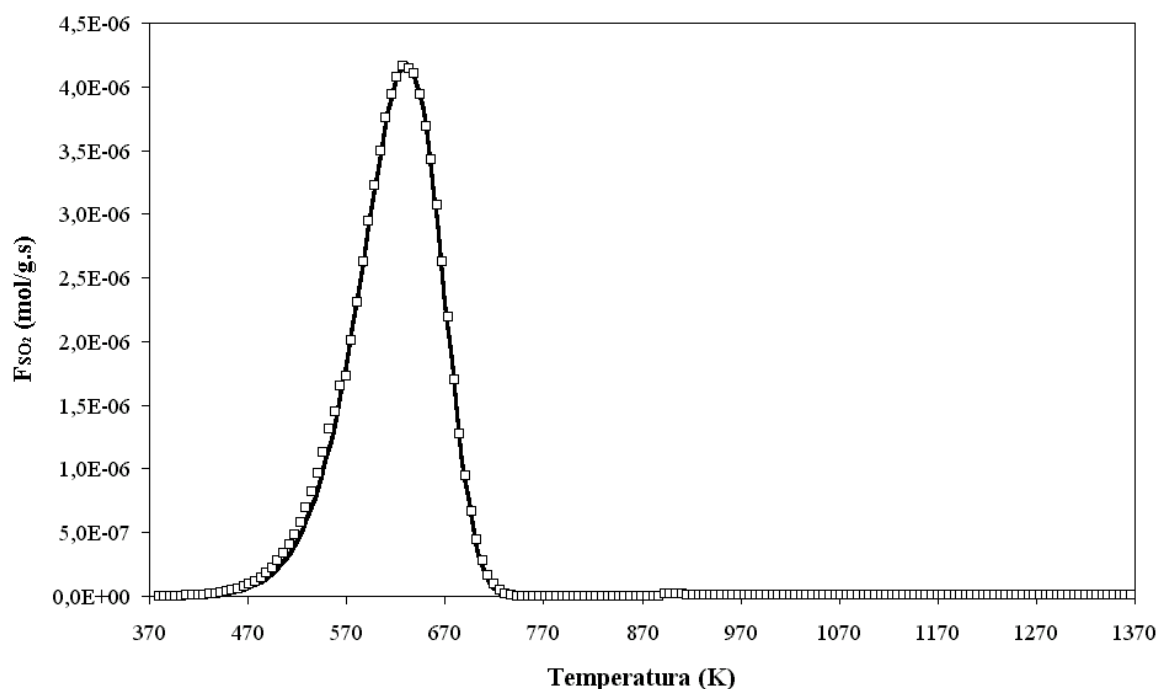


Figura 7.20. - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de SO₂ ao longo da temperatura, para o carvão sem catalisador, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C.

Tabela 7.1. - Identificação dos picos obtidos às várias temperaturas, por desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial sem catalisador, com SO₂ adsorvido a 20°C durante duas horas.

	T (K)	IDENTIFICAÇÃO	REFERÊNCIAS
CO ₂ (pico 1)	≈ 494	Ácido Carboxílico forte	[71,72]
CO ₂ (pico 2)	≈ 546	Ácido Carboxílico fraco	[71,72]
CO ₂ (pico 3)	≈ 696	Lactona	[75]
CO ₂ (pico 4)	≈ 806	Lactona	[75]
CO ₂ (pico 5)	≈ 901	Anidrido e/ou Lactona	[68, 73, 74, 75]
CO (pico 1)	≈ 638	*	[427]
CO (pico 2)	≈ 829	*	[427]
CO (pico 3)	≈ 979	Carbonilo	[72, 75]
CO (pico 4)	≈ 1083	Carbonilo e/ou Quinona	[72, 75]
CO (pico 5)	≈ 1175	Carbonilo e/ou Quinona	[72, 75]
CO (pico 6)	≈ 1256	Pirona	[76]
SO ₂	≈ 623	SO ₂	

* - decomposição de grupos de superfície oxigenados formados pela oxidação do carvão [427].

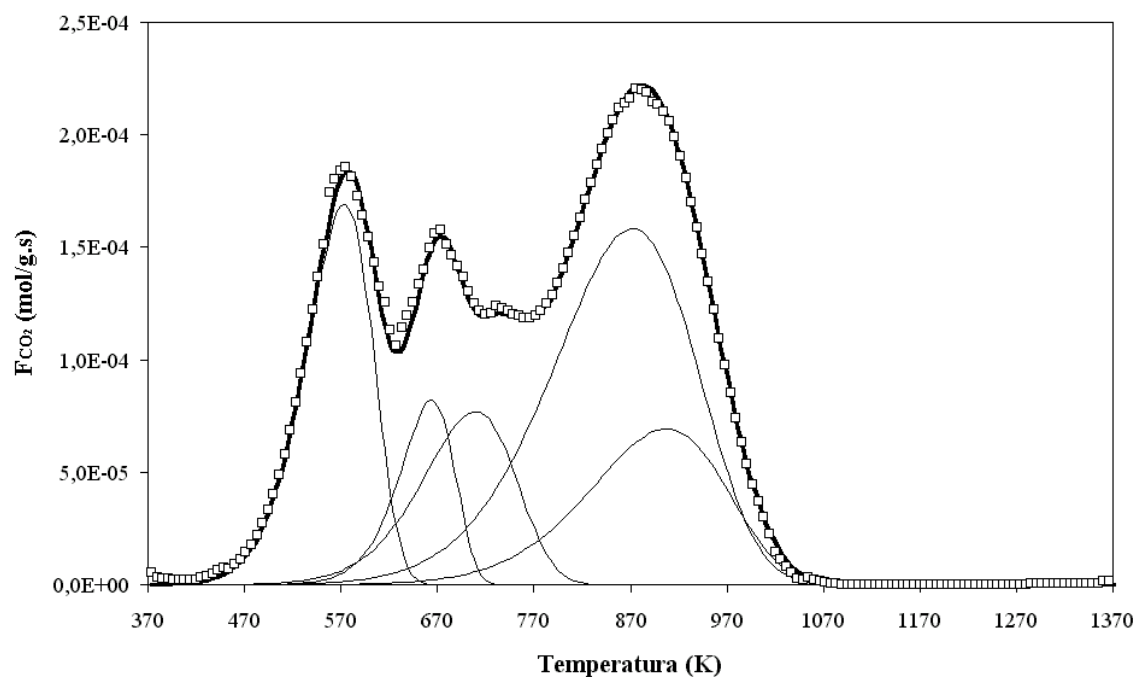


Figura 7.21. - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO₂ ao longo da temperatura, para o carvão impregnado com V, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C.

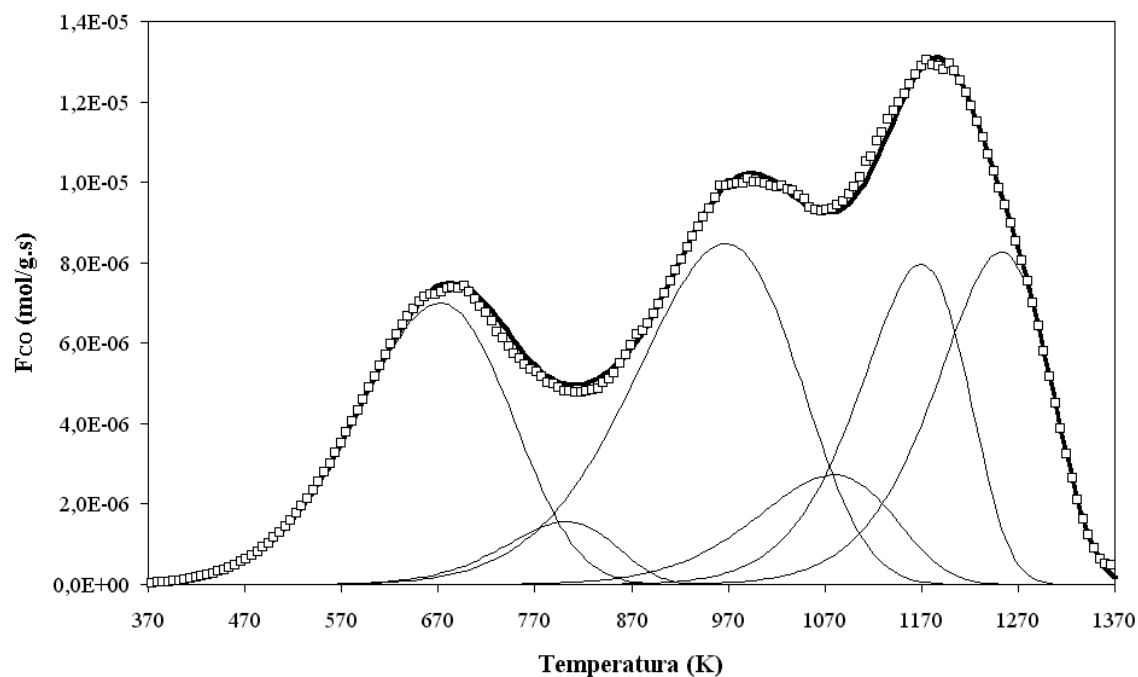


Figura 7.22. - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de CO ao longo da temperatura, para o carvão impregnado com V, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C.

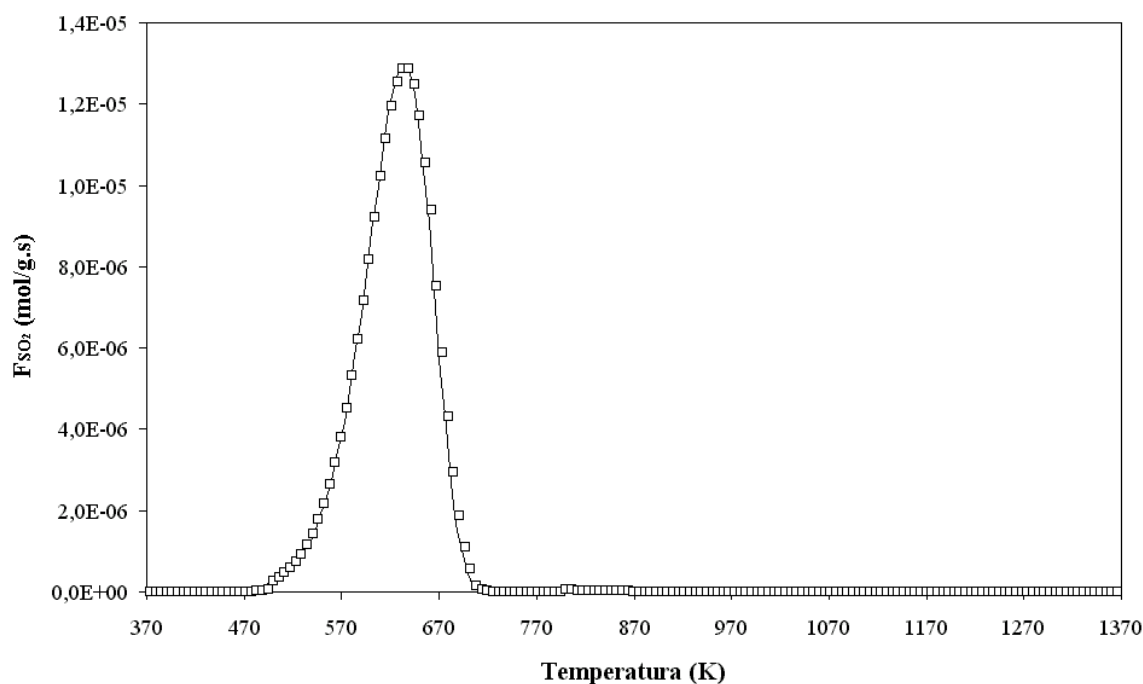


Figura 7.23. - Espectro de TPD desconvolucionado mostrando a evolução de SO₂ ao longo da temperatura, para o carvão impregnado com V, com SO₂ adsorvido durante 2 horas a 20°C.

Tabela 7.2. - Identificação dos picos obtidos às várias temperaturas, por desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial impregnado com V, com SO₂ adsorvido a 20°C durante duas horas.

	T (K)	IDENTIFICAÇÃO	REFERÊNCIAS
CO ₂ (pico 1)	≈ 575	Ácido Carboxílico forte	[71,72]
CO ₂ (pico 2)	≈ 667	Ácido Carboxílico fraco	[71,72]
CO ₂ (pico 3)	≈ 713	Lactona	[72, 75]
CO ₂ (pico 4)	≈ 875	Anidrido e/ou Lactona	[75]
CO ₂ (pico 5)	≈ 904	Anidrido e/ou Lactona	[68, 73, 74, 75]
CO (pico 1)	≈ 673	*	[427]
CO (pico 2)	≈ 806	*	[427]
CO (pico 3)	≈ 973	Carbonilo	[72, 75]
CO (pico 4)	≈ 1089	Carbonilo e/ou Quinona	[72, 75]
CO (pico 5)	≈ 1169	Carbonilo e/ou Quinona	[72, 75]
CO (pico 6)	≈ 1256	Pirona	[76]
SO ₂	≈ 623	SO ₂	

* - decomposição de grupos de superfície oxigenados formados pela oxidação do carvão [427].

Verifica-se pelos gráficos de TPD (Figuras 7.18 e 7.21) que a adsorção de SO₂ provoca um aumento dos grupos de oxigénio, sobretudo carboxílicos e lactonas, que se decompõem sob a forma de CO₂, comparando com o carvão original (Figura 3.3). Estes resultados estão concordantes com o facto da adsorção de oxigénio (proveniente da mistura com SO₂), aumentar o número dos complexos de oxigénio na superfície do carvão [393].

Os espectros das Figuras 7.20 e 7.23 mostram que a dessorção do SO₂ se inicia para temperaturas inferiores a 200°C, embora não tenha sido detectada por titulação. A temperatura de dessorção máxima atinge-se a 350°C. Este comportamento mostra que além de SO₂ adsorvido fisicamente (fracamente adsorvido) existe também quimissorção de SO₂, tal como havia sido observado por outros autores [21, 41, 399-401, 411, 412, 414, 421].

O espectro obtido para a amostra com V mostra que não há alteração na distribuição e no tipo de grupos de oxigénio que se decompõem sob a forma de CO (Figura 7.22), ou seja, carbonilos, quinonas e pironas. No entanto observa-se um aumento bastante significativo de anidrídeos, lactonas e de ácidos carboxílicos fracos. Tal como foi observado para o carvão sem metal, existem dois tipos de adsorção de SO₂ [21, 41, 399- 401, 411, 412, 414, 421].

Nos estudos efectuados de dessorção a 350°C, observou-se que esta era muito rápida e semelhante em todas as amostras, como já havia sido referido por Davini [400]. O mesmo autor sugere que parte do SO₂ fisicamente adsorvido se transforma lentamente, com o tempo, em SO₂ quimicamente adsorvido [400].

7.4. COMPARAÇÃO DO CARVÃO COMERCIAL COM O CARVÃO DE RESÍDUOS

Com o objectivo de comparar o comportamento do carvão comercial com o carvão obtido a partir da carbonização e activação de caroços de pêssigo, efectuaram-se estudos de adsorção de SO₂, nas mesmas condições dos estudos realizados com o carvão comercial, obtendo-se os resultados constantes na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Quantidades de SO₂ adsorvidas a várias temperaturas, para as amostras de carvão comercial e carvão obtido a partir de resíduos

AMOSTRA	QUANTIDADES ADSORVIDAS (μmol SO ₂ /g carvão)				
	20°C	50°C	100°C	130°C	150°C
Carvão comercial	300.1	231.5	155.1	75.2	33.6
Carvão de resíduos	341.9	270.5	180.7	78.7	39.6

A capacidade de adsorção de SO₂ no carvão de resíduos é ligeiramente superior à do carvão comercial, embora a área específica do primeiro seja inferior à do segundo. Sobre o papel da área específica na adsorção de SO₂ existem várias opiniões discordantes. Vários autores têm demonstrado que a quantidade de SO₂ adsorvida é proporcional à área específica dos suportes e ao volume poroso [40, 423, 429, 430], outros porém afirmam que a adsorção diminui com o aumento da área específica [82, 384, 387, 415, 440]. Existem ainda autores que relatam uma falta de correlação entre a capacidade de adsorção e as características texturais [40, 44, 387, 389, 393, 399, 408, 427]. A falta de correlação entre a área específica e a capacidade de adsorção, sugere que a química superficial tem um papel importante na adsorção [40, 389, 399, 427].

A capacidade de adsorção de SO₂ parece estar relacionada com a existência de grupos de natureza básica no carvão. Outros autores mostraram que a existência deste tipo de grupos aumenta a adsorção física e química do SO₂ [82, 400, 418]. As Figuras 3.3-3.4 e Tabela 3.2 (resultados de TPD para a amostra de carvão original, no Capítulo 3) mostram que existem grupos de natureza básica que se desorvem como CO a altas temperaturas.

Verifica-se que o carvão de caroços (Figuras 3.44-3.45 e Tabela 3.15) possui maior quantidade de anídridos carboxílicos e fenóis que o carvão comercial. Este facto não é de estranhar, pois o carvão é de origem vegetal. Observou-se também um ligeiro aumento dos grupos pirona que têm carácter básico.

Outros autores têm demonstrado que por vezes os carvões preparados a partir de resíduos, embora com um área específica mais baixa, têm melhor capacidade de adsorção que alguns carvões comerciais [44, 46, 389, 415, 416, 418]. Este comportamento parece estar relacionado com o maior conteúdo em centros de natureza básica, distribuição de tamanho de poros e baixa concentração de cinzas [416]. Lu refere que os óxidos metálicos presentes nos carvões preparados a partir de resíduos, podem ter efeito catalítico na adsorção de SO₂ [46]. Segundo

Rodríguez-Reinoso *et al.* [25, 53], a activação com dióxido de carbono conduz à abertura de poros na superfície do carvão, seguida de alargamento de microporosidade, dando origem também a um maior número de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão (em comparação com a activação com vapor de água). A activação com CO₂, na preparação de um carvão a partir de resíduos, aumenta a força dos centros básicos, promovendo a capacidade de adsorção de SO₂ [82].

7.5. CONCLUSÕES

Os melhores aditivos para a adsorção de SO₂ foram Cu, V e Fe. Para as misturas binárias destes metais obteve-se uma capacidade de adsorção ligeiramente superior à soma dos valores observados para as amostras monometálicas. A adsorção diminui com o aumento de temperatura.

A ordem da reacção de adsorção varia entre 0.5 e 0.9, consoante os sistemas, para concentrações iniciais inferiores ou iguais a 3000 ppm, sendo de ordem 0 para concentrações superiores.

Observa-se adsorção física de SO₂ até 150°C, no entanto, com o tempo este fica quimicamente adsorvido, desorvendo apenas a temperaturas próximas de 350°C.

A desconvolução dos espectros de TPD mostrou a presença de grupos de natureza básica na superfície do carvão os quais podem ser responsáveis pela capacidade de adsorção de SO₂.

A capacidade de adsorção do carvão de resíduos é ligeiramente superior à do carvão comercial, embora a área específica do primeiro seja inferior à do segundo. Um ligeiro aumento de grupos básicos parece promover a adsorção de SO₂.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

8.1. CONCLUSÕES GERAIS

Nos estudos de adsorção, o uso de catalisadores aumenta geralmente a quantidade de gás adsorvido e a adsorção diminui com o aumento da temperatura.

Os catalisadores mais activos para as reacções C-NO, C-N₂O e C-CO₂ são o Ni, Co, Cu e Mn, observando-se uma diminuição da energia de activação para todos os sistemas catalíticos.

As ordens de reacção obtidas variam entre 0 e 1 para as reacções C-NO e C-N₂O, sendo de ordem 1 para a reacção C-CO₂. Para todas as reacções estudadas, a reacção é de ordem 0 relativamente ao carvão.

Os maiores efeitos sinérgicos foram observados para as misturas binárias em que um dos componentes era o Ba, para as reacções C-NO e C-N₂O, e para as que continham V para o caso da reacção C-CO₂. Embora o N₂O seja menos adsorvido pelo carvão, é mais reactivo que o NO.

Em atmosfera de NO os produtos detectados pela análise dos gases efluentes da reacção foram N₂, N₂O, CO₂ e CO de acordo com um mecanismo composto por três etapas, em que:

- a baixa temperatura, N₂ e N₂O são os únicos produtos e o oxigénio é retido na superfície do catalisador/carvão,
- acima de 300°C, o N₂ continua a aumentar e surge o CO₂, ao mesmo tempo que a velocidade de redução de NO aumenta,
- para temperaturas superiores a 500°C, a evolução de N₂ torna-se constante e o CO torna-se dominante.

Consoante o tipo de catalisador usado, a distribuição dos produtos varia com a temperatura.

Em N₂O obtiveram-se principalmente CO₂ e N₂. Detectou-se algum CO a altas temperaturas, proveniente provavelmente da reacção do CO₂ formado com o carvão. A temperatura de

decomposição do N_2O depende do tipo de catalisador usado, mas este não altera significativamente a distribuição dos produtos.

Em atmosfera de CO_2 apenas se detectou a formação de CO , segundo a reacção de Boudouard. A temperatura de decomposição do CO_2 depende do tipo de catalisador usado.

As fases presentes em condições reaccionais, detectadas por difracção de raios X *in situ*, foram: $\text{BaCO}_3/\text{BaO}/\text{Ba}$ para a amostra impregnada com Ba; $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}/\text{Co}$ para a amostra impregnada com Co; CuO/Cu para a amostra impregnada com Cu; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ para a amostra impregnada com Fe; MgO/MgCO_3 para a amostra impregnada com Mg; $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ para a amostra impregnada com Mn; $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{PbO}$ para a amostra impregnada com Pb; NiO/Ni para a amostra impregnada com Ni e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}_6\text{O}_{13}$ para a amostra impregnada com V, independentemente do sistema gasoso estudado.

Estes ensaios mostraram que os catalisadores são reduzidos a estados de oxidação mais baixos. Para que o catalisador seja activo nas reacções C-NO, C- N_2O e C- CO_2 , é necessário que este seja reduzido pelo carvão e oxidado pela fase gasosa.

Para as misturas binárias, as fases presentes em condições reaccionais são as mesmas que as detectadas para os sistemas monometálicos, embora a sua distribuição dependa da temperatura. A capacidade do catalisador se fundir, “molhar” a superfície do carvão e quimissorver os gases, passando por um processo redox de transferência de oxigénio para os centros activos do carvão parece explicar a actividade catalítica.

Os melhores catalisadores para a adsorção de SO_2 foram Cu, V e Fe e as respectivas misturas binárias. A quantidade adsorvida diminui com o aumento da temperatura, contudo o SO_2 adsorvido apenas se desorve perto de 350°C , sugerindo que passa de fisicamente adsorvido a quimissorvido após duas horas de reacção.

A ordem da reacção de adsorção varia entre 0.5 e 0.9, para concentrações iniciais inferiores ou iguais a 3000 ppm, sendo de ordem 0 para concentrações superiores.

O carvão obtido a partir de resíduos de caroços de pêssgo por activação com CO_2 , apesar de ter uma área específica inferior à do carvão comercial, mostrou que para as reacções estudadas, tem um comportamento semelhante ao do carvão comercial.

8.2. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Este trabalho abre perspectivas para uma investigação futura na obtenção de carvões activados a partir de resíduos. Esta é sem dúvida uma solução elaborada e criativa (segundo a citação de John Armor [6] apresentada no início deste trabalho) para a resolução de alguns dos maiores problemas ambientais do novo milénio.

Seria interessante ver a influência da:

- activação do carvão de resíduos com vapor de água,
- modificação da química superficial,
- modificação da área específica,
- dispersão do catalisador no suporte,

na adsorção e nas reacção de conversão de NO, N₂O e CO₂ e SO₂.

- Estudar o comportamento dos catalisadores suportados em carvão, em condições reaccionais reais, ou seja, usando uma mistura com uma composição semelhante à de um efluente industrial (NO, N₂O, CO₂, CO, SO₂, etc).

- Modelar as reacções com N₂O e CO₂ (com ou sem catalisadores e respectivas misturas binárias) à semelhança do que foi feito com NO.

- Usar as técnicas de XPS e FTIR com vista à interpretação dos resultados de adsorção.

- Medir as dispersões dos catalisadores, antes e depois das reacções, por quimissorção ou microscopia electrónica de transmissão (TEM).

- Aprofundar o estudo qualitativo de adsorção de SO₂, fazendo variar as concentrações de gás de entrada, de forma a se obterem isotérmicas de adsorção completas, propondo modelos de adsorção.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Freemantle M. Chemistry in Action. MacMillan Education 1987: 150-560.
- [2] Silva IMFLF. Oxidação e Hidrogenação de Carvão Activo Catalisada por Molibdénio, Cobalto e Níquel. Tese de Doutoramento. Universidade Nova de Lisboa, 1992.
- [3] Boavida DHR. As Emissões dos Óxidos de Azoto durante a Combustão do Carvão em Leito Fluidizado. Tese de Doutoramento. Universidade Nova de Lisboa, 1997.
- [4] Mochida I, Sakanishi K. Catalysts for Coal Conversions of the next Generation. Fuel 2000; 79(3-4):221–228.
- [5] Kapteijn F, Rodriguez-Mirasol J, Moulijn JA. Review: Heterogeneous Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide. Applied Catalysis B: Environmental 1996; 9:25-64.
- [6] Armor JA. Environmental Catalysis. Applied Catalysis B: Environmental 1992; 1:221-56.
- [7] Linares Solano A. Activated Carbons and Activated Carbon Fibers from Coal. In: Science and Technology of Activated Carbon (short course), Alicante, Spain, 1994: 57-67.
- [8] Benaddi H, Badosz TJ, Jagiello J, Schwarz JA, Rouzaud JN, Legras D, Béguin F. Surface Functionality and Porosity of Activated Carbons obtained from Chemical Activation of Wood. Carbon 2000; 38(5): 669-74.
- [9] Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon: Structure, Characterization, Preparation and Applications. In: Introduction to Carbon Technologies. Editors Marsh, Heintz and Rodríguez-Reinoso, Universidad de Alicante, 1997.
- [10] Petrov N, Gergova K, Eser S. Effect of Water Vapour on the Porous Structure of Activated Carbon from Lignite. Fuel 1994; 73(7):1197-1201.
- [11] Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M, González MT. The Use of Steam and CO₂ as Activating Agents in the Preparation of Activated Carbons. Carbon 1995; 33(1):15-23.
- [12] Pereira MFR. Desidrogenação Oxidativa do Etilbenzeno. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, 1998.
- [13] Freitas MMA. Preparação de Peneiros Moleculares de Carbono. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, 1998.

- [14] Silva IF. A Utilização do Carvão Activado como Suporte e como Catalisador. 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, Bahia, 1999: 398-402.
- [15] Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C, Cazorla-Amorós D, Martín-Gullón I. Porosity Development during CO₂ and Steam Activation in a Fluidized Bed Reactor. *Energy and Fuels* 2000; 14(1):143-9.
- [16] Teng H, Wang SC. Preparation of Porous Carbons from Phenol-Formaldehyde Resins with Chemical and Physical Activation. *Carbon* 2000; 38(6):817-24.
- [17] Rodríguez-Reinoso F, Pastor AC, Marsh H, Huidobro A. Preparation of Activated Carbons from Viscous Rayon. Part III: Effect of Carbonization on CO₂ Activation. *Carbon* 2000; 38(3):397-406.
- [18] Davini P. Molar Heat of Adsorption on Active Carbons in Close Relation to their Surface Characteristics. *Carbon* 1994; 32(2):349-51.
- [19] Moulijn JA, Kapteijn F. Towards a Unified Theory of Reactions of Carbon with Oxygen-Containing Molecules. *Carbon* 1995; 33(8):1155-65.
- [20] Rodríguez-Reinoso F. Physical Activation: Basis and Technology. In: *Science and Technology of Activated Carbon (short course)*, Alicante, Spain, 1994: 36-46.
- [21] Carrasco-Marín F, Utrera-Hidalgo E, Rivera-Utrilla J, Moreno-Castilla C. Adsorption of SO₂ in Flowing Air onto Activated Carbons from Olive Stones. *Fuel* 1992; 71:575-8.
- [22] Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. Activated Carbons from Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation: An Overview. *Carbon* 1992; 30(7):1111-8.
- [23] Gonzalez MT, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Steam Activation of Olive Stone Chars, Development of Porosity. *Carbon* 1994; 32(8):1407-13.
- [24] Ehrburger P. Characteristics of Activated Carbon. II. Chemistry, In: *Science and Technology of Activated Carbon (short course)*, Alicante, Spain, 1994: 25-35.
- [25] Molina-Sabio M, González MT, Rodríguez-Reinoso F, Sepúlveda-Escribano A. Effect of Steam and Carbon Dioxide Activation in the Micropore Size Distribution of Activated Carbon. *Carbon* 1996; 34(4):505-9.
- [26] Tsai WT, Chang CY, Lee SL. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Corn Cob. *Carbon* 1997; 35(8):1198-1200.
- [27] Alvarez AG, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F. An X-Ray Scattering Investigation of the Carbonization of Olive Stones *Carbon* 1998; 36(1-2):67-70.

- [28] Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F, Caturla F, Sellés M. Development of Porosity in Combined Phosphoric Acid-Carbon Dioxide Activation. *Carbon* 1996; 34(4):457-62.
- [29] Lussier MG, Shull JC, Miller DJ. Activated Carbon from Cherry Stones. *Carbon* 1994; 32(8):1493-8.
- [30] Molina-Sabio M, Muñecas MA, Rodríguez-Reinoso F, McEnaney B. Adsorption of CO₂ and SO₂ on Activated Carbons with a Wide Range of Micropore Size Distribution. *Carbon* 1995; 33(12):1777-82.
- [31] Khristova M, Mehandjiev D. Conversion of NO on a Ni Impregnated-Active Carbon Catalyst in the Presence of Oxygen. *Carbon* 1998; 36:1379-85.
- [32] Laine J, Yunes S. Effect of Preparation Method on the Pore Size Distribution of Activated Carbon from Coconut Shell. *Carbon* 1992; 30(4):601-4.
- [33] Singh B, Madhusudhanan S, Dubey V, Nath R, Rao NBSN. Active Carbon for Removal of Toxic Chemicals from Contaminated Water. *Carbon* 1996; 34(3):327-30.
- [34] Guo F, Hecker WC. NO Reduction by Char: Effects of Coal Rank, Burnout Level and Burnout Conditions. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 392-3.
- [35] Meguro T, Tashiro K, Susuki N, Mizuno T, Tomizuka I, Komeya K. Adsorption Characteristics of NO by Activated Carbon impregnated with Aniline. Eurocarbon, Strasbourg, France, 1998: 339-40.
- [36] Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J, Ferro-García MA, Carrasco-Marín F, Haydar S, Perrard A, Joly JP. Regularities in the Temperature-Programmed Desorption Spectra of CO₂ and CO from Activated Carbons. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 238-9.
- [37] Lozano-Castelló D, García-Cortés JM, Illán-Gomez MJ, Salinas-Martínez de Lecea C, Linares-Solano A. Characteristics of Activated Carbons controlling CH₄ and CO₂ Separations. 24th Bi. Conf. Carbon, Charleston, SC, 1999: 436-7.
- [38] Lehmann CM, Rostam-Abadi M, Rood MJ. Tire-Derived Activated Carbons for Gas Separation, Storage and Cleanup. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 340-1.
- [39] Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Rodríguez JJ. CO₂-Reactivity of Eucalyptus Kraft Lignin Chars. *Carbon* 1993; 31(1):53-61.
- [40] Finkeneisel G, Zimny T, Izquierdo MT, Vogt D, Weber JV. Study of SO₂ Adsorption of Active Chars obtained from Lignites. Eurocarbon, Strasbourg, France, 1998: 19-20.

- [41] Raymundo-Piñero E, Cazorla-Amorós D, Salinas-Martínez de Lecea C, Linares-Solano A. SO₂ Adsorption on Activated Carbons and Activated Carbon Fibers: Influence of Surface Chemistry and Porosity. Eurocarbon, Strasbourg, France, 1998: 341-2.
- [42] Edwards IAS. Structure in Carbons and Carbon Forms. In: Introduction to Carbon Science. Editor H. Marsh, University of Newcastle upon Tyne, Butterworths, 1989.
- [43] Jagtoyen M, Thwaites M, Stencel J, McEnaney B, Derbyshire F. Adsorbent Carbon Synthesis from Coals by Phosphoric Acid Activation. Carbon 1992; 30(7):1089-96.
- [44] DeBarr JA, Lizzio AA. Production of Activated Char from Illinois Char for Combined SO₂/NO_x Removal. Carbon'94, Granada, Spain, 1994: 268-9.
- [45] Lizzio AA, Murphy GA. Preparation of Activated Char for Combined SO₂/NO_x Removal. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 356-7.
- [46] Lu GQ. Preparation and Evaluation of Adsorbents from Waste Carbonaceous Materials for SO_x and NO_x Removal. Environmental Progress 1996; 15(1):12-8.
- [47] Singoredjo L, Kapteijn F, Moulijn JA, Martín-Martínez JM. Modified Activated Carbon for Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. 20th Bi. Conf. Carbon, Santa Barbara, CA, 1991: 78-9.
- [48] Lu GQ, Do DD. A Kinetic Study of Coal Reject-Derived Char Activation with CO₂, H₂O and Air. Carbon 1992; 30(1):21-9.
- [49] Lu GQ, Do DD. Preparation of Economical Sorbents for SO₂ and NO_x Removal using Coal Washery Reject. Carbon 1991; 29(2):207-13.
- [50] Mang D, Boehm HP, Stanczyk K, Marsh H. Inhibiting Effect of Incorporated Nitrogen on the Oxidation of Microcrystalline Carbons. Carbon 1992; 30(3):391-8.
- [51] Coutinho AR, Barbieri FC, Pavani PA, Sousa JC. Preparation of Activated Carbons from Cellulose Fibers by CO₂ Activation. Eurocarbon, Strasbourg, France, 1998: 103-4.
- [52] Lu AC, Guo J. Activated Carbon prepared from Oil Palm Stone by One-Step CO₂ Activation for Gaseous Pollutant Removal. Carbon 2000; 38(7): 1089-97.
- [53] Rodríguez-Reinoso F, Linares-Solano A. Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 21, Marcel Dekker, New York, 1981: 1-118.

- [54] Wigmans T. Fundamentals and Practical Implications of Activated Carbon Production by Partial Gasification of Carbonaceous Materials. In: Carbon and Coal Gasification. Ed. Figueiredo e Moulijn, NATO ASI Series, 1986: 559-99.
- [55] Rodríguez-Reinoso F. Preparation and Characterization of Activated Carbons. In: Carbon and Coal Gasification. Ed. Figueiredo e Moulijn, NATO ASI Series, 1986: 601-42.
- [56] Webb PA, Orr C. Surface Area and Pore Structure by Gas Adsorption. In: Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, 1997: 53-153.
- [57] McEnaney B. Characteristics of Activated Carbon. I. Porosity. In: Science and Technology of Activated Carbon (short course), Alicante, Spain, 1994: 14-24.
- [58] Linares-Solano A. Textural Characterization of Porous Carbons by Physical Adsorption of Gases. In: Carbon and Coal Gasification. Ed. Figueiredo e Moulijn, NATO ASI Series, 1986: 137-78.
- [59] Kaneco K, Ishii C, Ruike M, Kuwabara H. Origins of Superhigh Surface Area and Microcrystalline Graphitic Structures of Activated Carbons. Carbon 1992; 30(7):1075-88.
- [60] Nakashima M, Shimada S, Inagaki M, Centeno TA. On the Adsorption of CO₂ by Molecular Sieve Carbons – Volumetric and Gravimetric Studies. Carbon 1995; 33(9): 1301-6.
- [61] Marsh H. Origins and Structure of Porosity in Carbons, In: Science and Technology of Activated Carbon (short course), Alicante, Spain, 1994: 4-13.
- [62] Figueiredo JL, Ramôa Ribeiro F. Catálise Heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987:79-167.
- [63] Boehm HP. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and other Carbons. Carbon 1994; 32(5):759-69.
- [64] Radovic L, Rodriguez-Reinoso F. Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 25, Marcel Dekker, New York, 1997: 243.
- [65] Leon y Leon C, Radovic L. Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 24, Marcel Dekker, New York, 1997: 213.
- [66] Boehm HP. Surface Oxides on Carbon. High Temperatures – High Pressures 1990; 22:275-88.
- [67] Otake Y, Jenkins RG. Characterization of Oxygen-Containing Surface Complexes created on a Microporous Carbon by Air and Nitric Acid Treatment. Carbon 1993; 31(1):109-121.

- [68] Calo JM, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Román-Martínez MC, Salinas-Martínez de Lecea C. The Effects of Hydrogen on Thermal Desorption of Oxygen Surface Complexes. *Carbon* 1997; 35(4):543-54.
- [69] Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F, Maldonado-Hodar FJ, Riviera-Utrilla J. Effects of Non-Oxidant and Oxidant Acid Treatments on the Surface Properties of an Activated Carbon with Very Low Ash Content. *Carbon* 1998; 36(1-2):145-51.
- [70] Figueiredo JL, Pereira MF, Freitas MM, Órfão JJ. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon* 1999; 37:1379-89.
- [71] Zhuang QL, Kyotany T, Tomita A. The Change of TPD Pattern of O₂-Gasified Carbon upon Air Exposure. *Carbon* 1994; 32(3):539-40.
- [72] Zielke U, Huttinger KJ, Hoffman WP. Surface-Oxidized Carbon Fibers: I. Surface Structure and Chemistry. *Carbon* 1996; 34(8):983-98.
- [73] Zhuang QL, Kyotany T, Tomita A. DRIFT and TK/TPD Analyses of Surface Oxygen Complexes formed during Carbon Gasification. *Energy and Fuels* 1994; 8(3):714-8.
- [74] Zhuang QL, Kyotany T, Tomita A. DRIFT/TPD Study on Surface Oxygen Complexes formed during Gasification with Oxygen. *Carbon'94*, Granada, Spain, 1994: 466-8.
- [75] Marchon B, Carrazza J, Heinemann H, Somorjai GA TPD and XPS Studies of O₂, CO₂ and H₂O Adsorption on Clean Polycrystalline Graphite. *Carbon* 1988; 26(4):507-14.
- [76] Román-Martínez MC, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. TPD and TPR Characterization of Carbonaceous Supports and Pt/C Catalysts. *Carbon* 1993; 31(6):895-902.
- [77] Fritz OW, Hüttinger KJ. Active Sites and Intrinsic Rates of Carbon-Gas Reaction – A Definite Confirmation with the Carbon-Carbon Dioxide Reaction. *Carbon* 1993; 31(6):923-30.
- [78] Costa C, Lopes JM, Lemos F, Ramôa Ribeiro F. Acidity-Activity Relationship in Zeolite Y. A Preliminary Study for n-Heptane Transformation. *Catalysis Letters* 1997; 44:255-257.
- [79] Costa CMDS. Estudos de Acidez e Actividade Catalítica em Zeólitos Y. Tese de Doutorado. Instituto Superior Técnico, 1997.
- [80] Palma C, Silva IS, Lemos F Lobo LS. Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Editors Froment and Waugh, Elsevier Science, 1999: 459-62.

- [81] Radovic LR. Carbon as a Catalyst Support. In: Science and Technology of Activated Carbon (short course), Alicante, Spain, 1994: 90-99.
- [82] Zhao XS, Cai GY, Wang ZZ, Wang QX, Yang YH, Luo JS. Influences of Surface Functional Groups on Catalytic Activity over Activated Carbon Catalysts for Sulphur Dioxide Removal from Flue Gases. *Applied Catalysis B: Environmental* 1994; 3:229-38.
- [83] Wang S, Lu GQ. Effects of Acidic Treatments on the Pore and Surface Properties of Ni Catalyst supported on Activated Carbon. *Carbon* 1998; 36(3):283-92.
- [84] Mochida I, Korai Y, Shirahama M, Kawano S, Hada T, Seo Y, Yoshikawa M, Yasutake A. Removal of SO_x and NO_x over Activated Carbon Fibers. *Carbon* 2000; 38(2):227-39.
- [85] Christiner LG, Walker Jr PL. Molecular Sieve Character of Carbons Derived from Cellulosic Precursors. *Carbon* 1993; 31(7):1149-58.
- [86] Carrott PJM. Molecular Sieve Behaviour of Activated Carbons. *Carbon* 1995; 33(9):1307-12.
- [87] Xia B, Philips J, Menéndez JA, Radovic LR. Selective Adsorption of NO on Activated Carbon treated in Hydrogen. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 418-9.
- [88] Xia B, Philips J, Chen CK, Radovic LR, Silva IF, Menéndez JA. Impact of Pretreatments on the Selectivity of Carbon for NO_x Adsorption/Reaction. *Energy and Fuels* 1999; 13(4):903-6.
- [89] Wang S, Lu GQ. Activated Carbon as Support for Ni Catalyst for Methane Reforming with Carbon Dioxide. 23rd Bi. Conf. Carbon, 1997: 248-9.
- [90] Gurrath M, Kuretzky T, Boehm HP, Okhlopko LB, Lisitsyn AS, Likholobov VA. Palladium Catalysts on Activated Carbon supports. Influence of Reduction Temperature, Origin of the Support and Pretreatments of the Carbon Surface. *Carbon* 2000; 38(9): 1241-55.
- [91] Silva IF, Vital J, Ramos AM, Valente H, Botelho do Rego AM, Reis MJ. Oxydehydrogenation of Cyclohexanol over Carbon Catalysts. *Carbon* 1998; 36(7-8):1159-65.
- [92] Zhu ZH, Radovic LR, Lu GQ. Effects of Acid Treatment of Carbon on N₂O and NO Reduction by Carbon supported Copper Catalysts. *Carbon* 2000; 38(3):451-64.

- [93] Lizzio AA, Pollack NR. Symposium on Production and Use of Carbon-Based Materials for Environmental Cleanup: An Introduction. *Energy and Fuels* 1997; 10(2):249.
- [94] McKee DW. Metal Oxides as Catalysts for the Oxidation of Graphite. *Carbon* 1970; 8:623-35.
- [95] McKee DW, Chatterji D. The Catalytic Behavior of Alkali Metal Carbonates and Oxides in Graphite Oxidation Reactions. *Carbon* 1975; 13:381-90.
- [96] McKee DW. Mechanisms of Catalyzed Gasification of Carbon, General Electric, Technical Information Series, 1980.
- [97] Baker RTK, Lund CRF, Chludzinski Jr JJ. Catalytic Gasification of Graphite by Barium in Steam, Carbon Dioxide, Oxygen and Hydrogen. *Journal of Catalysis* 1984; 87:255-64.
- [98] Choi S. Some Kinetic Aspects of the Gasification of Graphite and Platinum Graphimetric. PhD Thesis. Michigan State University, USA, 1984.
- [99] Baker RTK. Metal Catalyzed Gasification of Graphite. Ed. Figueiredo e Moulijn, NATO ASI Series, 1986: 231-68.
- [100] Cerfontain R. Alkali Catalyzed Carbon Gasification. PhD Thesis. University of Amsterdam, 1986.
- [101] McKee DW. Carbon Oxidation Catalyzed by Low Melting Point Oxide Phases. *Carbon* 1987; 25(4):587-8.
- [102] DeGroot WF, Richards GN. Relative Rates of Carbon Gasification in Oxygen, Steam and Carbon Dioxide. *Carbon* 1989; 27(2):247-52.
- [103] Silva IF, Encinar JM, Lobo LS Kinetics of Carbon Gasification by Oxygen Catalysed by Mo, Co and Ni. *Catalysis Today* 1990; 7:230-6.
- [104] Silva IF, Lobo LS. Uncatalysed and MoO₃-Catalysed Carbon-Oxygen Reaction: A Kinetic Study. *Journal of Catalysis* 1990; 126:489-95.
- [105] DeGroot WF, Richards GN. Gasification of Cellulosic Chars in Oxygen and in Nitrogen Oxides. *Carbon* 1991; 29(2):179-83.
- [106] Pan Z, Yang R. Catalytic Behavior of Transition Metal Oxide in Graphite Gasification by Oxygen, Water and Carbon Dioxide. *Journal of Catalysis* 1991; 130:161-72.
- [107] Silva IF, McKee DW, Lobo LS. A Kinetic and *in situ* XRD Study of Carbon Reactions Catalyzed by Nickel, Cobalt, Molybdenum and their Mixtures. *Journal of Catalysis* 1997; 170:54-61.

- [108] Teng H, Lin HC. Comparison of Surface Properties of Carbons in Nitrous Oxide and in Oxygen. *Carbon* 1997; 35(12):1811-7.
- [109] Silva IF, Palma C, Klimkiewicz M, Eser S. Kinetics, *in situ* X-Ray Diffraction and Environmental Scanning Electron Microscopy of Activated Charcoal Gasification Catalysed by Vanadium Oxide, Molybdenum Oxide and their Eutectic Alloy. *Carbon* 1998; 36(7-8):861-8.
- [110] Silva IF, Klimkiewicz M, Eser S. An Environmental Scanning Electron Microscopy Study of Activated Charcoal Gasification Catalysed by MoO_3 in Air and in Oxygen and by a Eutectic Alloy of MoO_3 and V_2O_5 in Air. *Energy and Fuels* 1999; 12(3):554-62.
- [111] Kapteijn F, Moulijn JA, Matzner S, Boehm HP. The Development of Nitrogen Functionality in Model Chars during Gasification in CO_2 and O_2 . *Carbon* 1999; 37(7):1143-50.
- [112] Wood BJ, Sancier KM. The Mechanism of the Catalytic Gasification of Coal Char. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1984; 26(2):233-79.
- [113] Yuh SJ. Kinetic and Mechanistic Studies of the Steam Gasification of Coal Chars Catalysed by Alkali Metal Salts. PhD Thesis. University of Notre Dame, USA, 1984.
- [114] Hüttinger KJ, Mingos R. Alkali Metal Catalyzed Water Vapour Gasification of Carbon using Mineral Catalyst Raw Materials. Ed. Figueiredo e Moulijn, NATO ASI Series, 1986: 197-212.
- [115] Hüttinger KJ, Adler J, Hermann G. Iron Catalyzed Water Vapour Gasification of Carbon. Ed. Figueiredo e Moulijn, NATO ASI Series, 1986: 213-29.
- [116] Kapteijn F, Moulijn JA. Kinetics of Catalysed and Uncatalysed Coal Gasification. Ed. Figueiredo e Moulijn, NATO ASI Series, 1986: 291-360.
- [117] Meijer R. Kinetics and Mechanisms of the Alkali-Catalyzed Gasification of Carbon. PhD Thesis. University of Amsterdam, 1992.
- [118] Shufen L, Ruizheng S. Kinetic Studies of a Lignite Char Pressurized Gasification with CO_2 , H_2 and Steam. *Fuel* 1994; 73(3):413-6.
- [119] Hippo EJ, Tandon D. Cheap, Low Temperature Coal Gasification Catalysis. 9th Int. Conf. Coal Sci., Essen, Germany, 1997: 1261-4.
- [120] Molina A, Mondragon F. Reactivity of Coal Gasification with Steam and CO_2 . *Fuel* 1998; 77(15):1831-9.
- [121] Okuhara T, Tanaka K. Adsorption and Reduction of Nitrogen Monoxide by Potassium-doped Carbon. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1986; 1(82):2357-3666.

- [122] Stegenga S, Mierop AJC, de Vries C, Kapteijn F, Moulijn JA. Reactivity of Carbon Supported Catalysts for NO Reduction and CO Oxidation. 19th Bi. Conf. Carbon, Penn State. PA, 1989: 74-5.
- [123] Teng H, Suuberg EM, Calo JM, Hall PJ. The Kinetics of the NO-Char Reaction. 19th Bi. Conf. Carbon, Penn State. PA, 1989: 574-5.
- [124] Yamashita H, Yamada H, Tomita A. Reaction of Nitric Oxide with Metal-Loaded Carbon in the Presence of Oxygen. *Applied Catalysis* 1991; 78:L1-6.
- [125] Stegenga S, van Soest R, Kapteijn F, Moulijn JA. Nitric Oxide Reduction and Carbon Monoxide Oxidation over Carbon Supported Copper-Chromium Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1993; 2:257-75.
- [126] Yamashita H, Tomita A, Yamada H, Kyotani T, Radovic LR. Influence of Char Surface Chemistry on the Reduction of Nitric Oxide with Chars. *Energy and Fuels* 1993; 7(1):85-9.
- [127] Suzuki T, Kyotani T, Tomita A. A Study on the C-NO Reaction in the Presence of O₂. *Carbon'94*, Granada, Spain, 1994: 462-3.
- [128] Rodriguez-Mirasol J, Ooms AC, Pels JR, Kapteijn F, Moulijn JA. NO and N₂O Decomposition over Coal Char at Fluidized-Bed Combustion Conditions. *Combustion and Flame* 1994; 99:499-507.
- [129] Illán-Gómez MJ, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C, Calo JM. NO Reduction by Activated Carbons. 1. The Role of Carbon Porosity and Surface Area. *Energy and Fuels* 1993; 7(1):146-54.
- [130] Illán-Gómez MJ, Linares-Solano A, Radovic LR, Salinas-Martínez de Lecea C. NO Reduction by Activated Carbons. 2. Catalytic Effect of Potassium. *Energy and Fuels* 1995; 9(1):97-103.
- [131] Illán-Gómez MJ, Linares-Solano A, Radovic LR, Salinas-Martínez de Lecea C. NO Reduction by Activated Carbons. 3. Influence of Catalyst Loading on the Catalytic Effect of Potassium. *Energy and Fuels* 1995; 9 (1):104-11.
- [132] Illán-Gómez MJ, Linares-Solano A, Radovic LR, Salinas-Martínez de Lecea C. NO Reduction by Activated Carbons. 4. Catalysis by Calcium. *Energy and Fuels* 1995; 9(1):112-8.
- [133] Illán-Gómez MJ, Linares-Solano A, Radovic LR, Salinas-Martínez de Lecea C. NO Reduction by Activated Carbons. 5. Catalytic Effect of Iron. *Energy and Fuels* 1995; 9(3):540-8.

- [134] Illán-Gómez MJ, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. NO Reduction by Activated Carbons. 6. Catalysis by Transition Metals. *Energy and Fuels* 1995; 9(4):976-83.
- [135] Illán-Gómez MJ, Linares-Solano A, Radovic LR, Salinas-Martínez de Lecea C. NO Reduction by Activated Carbons. 7. Some Mechanistic Aspects of Uncatalyzed and Catalyzed Reactions. *Energy and Fuels* 1996; 10(1):158-68.
- [136] Illán-Gómez MJ, Salinas-Martínez de Lecea C, Linares-Solano A. Potassium as Catalyst for NO-Carbon Reaction. *Carbon'94*, Granada, Spain, 1994: 460-1.
- [137] Calo JM, Suuberg EM. On the Kinetics of NO Reduction over Carbon. 22nd Bi. Conf. Carbon, San Diego, CA, 1995: 618-9.
- [138] Chu X, Schmidt LD. Catalysed Graphite NO_x Reactions Studied by STM and AFM. 22nd Bi. Conf. Carbon, San Diego, CA, 1995: 622-3.
- [139] Orikasa H, Suzuki T, Kyotani T, Tomita A, Martin RR. A Study of the Carbon/NO Reaction by using C- and NO-Isotopes. 22nd Bi. Conf. Carbon, San Diego, CA, 1995: 626-7.
- [140] Marquez-Alvarez C, Rodrigues-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. Removal of NO over Carbon-Supported Copper Catalysts. I. Reactivity of NO with Graphite and Activated Carbon. *Carbon* 1996; 34(3):339-46.
- [141] Mehandjiev D, Khristova M, Bekyarova E. Conversion of NO on Co-Impregnated Active Carbon Catalysts. *Carbon* 1996; 34(6):757-62.
- [142] Marquez-Alvarez C, Rodrigues-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. Removal of NO over Carbon-Supported Copper Catalysts. II. Evaluation of Catalytic Properties under Different Reaction Conditions. *Carbon* 1996; 34(12):1509-14.
- [143] Miettinen H, Abul-Milh M. N₂O Formation from Combustion of Char Particles with NO, *Energy and Fuels* 1996; 10(2):421-4.
- [144] Aarna I, Suuberg EM. A Review of the Kinetics of the Nitric Oxide-Carbon Reaction. *Fuel* 1997; 76(6):475-91.
- [145] Hu YH, Ruckenstein E. The Catalytic Reaction of NO over Cu Supported on Meso-Carbon Microbeads of Ultrahigh Surface Area. *Journal of Catalysis* 1997; 172:110-7.
- [146] Matzner S, Boehm HP. NO Reduction by Nitrogen-Doped Model Carbons. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 352-3.
- [147] Raymundo-Piñero E, Illán-Gomez MJ, Linares-Solano A, Salinas-Martinez de Lecea C. Metal Catalyzed NO_x Reduction by Activated Carbons. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 354-5.

- [148] Aarna I. Suuberg EM. Effects of CO, CO₂ and O₂ on the Reactivity of NO with Carbons. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 388-9.
- [149] Chambrion P, Kyotani T. Tomita A. Role of Oxygen in NO Reduction Carbon. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 390-1.
- [150] Ishihara I, Furutsuka T. Removal of NO_x or its Conversion into Harmless Gases by Charcoals and their Composites of Transition Metal Oxides or Zeolite. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 496-7.
- [151] Chambrion P, Orikasa H, Suzuki T, Kyotani T. Tomita A. A Study of the C-NO Reaction by using Isotopically Labelled C and NO. Fuel 1997; 76(6):493-8.
- [152] García-García A, Illán-Gomez MJ, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. Potassium-Containing Briquetted Coal for the Reduction of NO. Fuel 1997; 76(6):499-505.
- [153] Matzner S, Boehm HP. Influence of Nitrogen Doping on the Adsorption and Reduction of Nitric Oxide by Activated Carbons. Carbon 1998; 36(11):1697-1709.
- [154] Chen N, Yang RT, Goldman RS. Kinetics of Carbon-NO Reaction studied by Scanning Tunneling Microscopy on the Basal Plane of Graphite. Journal of Catalysis 1998; 180:245-57.
- [155] Agnihotri R, Chauk S, Gupta H, Jadhav R, Mahuli S, Fan LS. Applications of Carbon and/or Carbon containing Species in Reduction of NO_x. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 466-7.
- [156] Illán-Gómez MJ, Brandán S, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. Multimetallic Catalysts for NO_x Reduction by Activated Carbons. Eurocarbon, Strasbourg, France, 1998: 427-8.
- [157] Yang J, Mesti G, Herein D, Schlögl R. Reduction of Nitric Oxide on Carbon Black. Eurocarbon, Strasbourg, France, 1998: 447-8.
- [158] Huang HY, Yang RT. Catalyzed Carbon-NO Reaction studied by Scanning Tunneling Microscopy and *ab Initio* Molecular Orbital Calculations. Journal of Catalysis 1999; 185:286-96.
- [159] Illán-Gómez MJ, Raymundo-Piñero E, García-García A, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. Catalytic NO_x Reduction by Carbon Supported Metals, Applied Catalysis B: Environmental 1999; 20:267-75.
- [160] Rodríguez-Mirasol J, Pels JR, Kapteijn F, Moulijn JA. NO and N₂O Decomposition over Activated Carbon. 22nd Bi. Conf. Carbon, San Diego, CA, 1995: 620-1.

- [161] Boavida D, Gulyurtlu I, Lobo LS, Cabrita I. The Heterogeneous Decomposition Reactions of NO and N₂O in Coal Chars Produced in a Fluidized Bed Combustor. 9th Int. Conf. Coal Sci., Essen, Germany, 1997: 1867-70.
- [162] Zhu Z, Lu GQ, Haghseresht F. Catalytic Conversion of N₂O to N₂ over Potassium Catalyst Supported on Activated Carbon. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 236-7.
- [163] Zhu ZH, Lu GQ. Catalytic Conversion of N₂O to N₂ over Potassium Catalyst Supported on Activated Carbon. Journal of Catalysis 1999; 187:262-74.
- [164] Zhu Z, Lu GQ, Zhuang Y, Shen D. A Comparative Study of N₂O Conversion to N₂ over Co/AC and Cu/AC Catalysts. Energy and Fuels 1999; 13(4):763-72.
- [165] McKee DW. Catalytic Effects of Alkaline Earth Carbonates in the Carbon-Carbon Dioxide Reaction. Fuel 1980; 59:309-314.
- [166] Yamada T, Homma T, Tomita A, Tamai Y. Contact between Catalyst and Carbon in the Tin- and Lead-Catalyzed Gasification of Carbon with Carbon Dioxide. Carbon 1984; 22(2):135-40.
- [167] Koenig PC. Kinetic Models for Uncatalyzed and Potassium-Catalyzed Gasification of Char by Carbon Dioxide. PhD Thesis. Purdue University, USA, 1985.
- [168] Moulijn JA, Kapteijn F. Catalytic Gasification. Ed. Figueiredo e Moulijn, NATO ASI Series, 1986: 181-95.
- [169] Kapteijn F, Porre H, Moulijn JA. CO₂ Gasification of Activated Carbon Catalyzed by Earth Alkaline Elements. AIChE Journal 1986; 31(4):691-5.
- [170] Freund H. Gasification of Carbon by CO₂: A Transient Kinetics Experiment. Fuel 1986; 65:63-6.
- [171] Silva IF, Lobo LS. Study of CO₂ Gasification of Activated Carbon Catalysed by Molybdenum Oxide and Potassium Carbonate. Fuel 1986; 65:1400-3.
- [172] Chang JS, Adcock P, Lauderback LL, Falconer JL. TPR and SIMS Studies of CaCO₃ Catalysed CO₂ Gasification of Carbon. Carbon 1989; 27(4):593-602.
- [173] Meijer R, Weeda M, Kapteijn F, Moulijn JA. Catalyst Loss and Retention during Alkali-Catalysed Carbon Gasification in CO₂. Carbon 1991; 29(7):929-41.
- [174] Pérez-Florindo A, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. CO₂-Carbon Gasification Catalyzed by Alkaline-Earths: Comparative Study of the Metal-Carbon Interaction and of the Specific Activity. Carbon 1993; 31(3):493-500.

- [175] Chu X, Schmidt L, Chen S, Yang R. Catalyzed Carbon Gasification studied by Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy. *Journal of Catalysis* 1993; 140:543-556.
- [176] Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C, Kapteijn F. Assessment of the CO₂-Carbon Gasification Catalyzed by Calcium. A Transient Isotopic Study. *Carbon* 1994; 32(3):423-30.
- [177] Kapteijn F, Meijer R, Moulijn JA, Cazorla-Amorós D. On Why do Different Carbons show Different Gasification Rates: A Transient Isotopic CO₂ Gasification Study. *Carbon* 1994; 32(7):1223-31.
- [178] Ohme H, Suzuki T. Mechanisms of CO₂ Gasification of Carbon Catalyzed with Group VIII Metals. 1. Iron-Catalyzed CO₂ Gasification. *Energy and Fuels* 1996, 10(4):980-7.
- [179] Molina A, Angulo T, Calo J, Hall P, Mondragón F. Effect of Pyrolysis Conditions on the CO₂ Catalytic Gasification of Char. 9th Int. Conf. Coal Sci., Essen, Germany, 1997: 1257-60.
- [180] Kodama T, Aoki A, Shimizu T, Kitayama Y, Komarneni S. Efficient Thermochemical Cycle for CO₂ Gasification of Coal Using a Redox System of Reactive Iron-Based Oxide. *Energy and Fuels* 1998; 12(4):775-81.
- [181] Aarna I, Suuberg EM. Two Kinetic Behavior in Carbon Dioxide Gasification of Carbons. *Carbon* 1999; 37(1):152-5.
- [182] Kodama T, Aoki A, Ohtake H, Funatoh A, Shimizu T, Kitayama Y. Thermochemical CO₂ Gasification of Coal Using a Reactive Coal-In₂O₃ System. *Energy and Fuels* 2000; 14(1):202-11.
- [183] McKee DW. *Chemistry and Physics of Carbon*. Vol. 16, Marcel Dekker, New York, 1981: 1-118.
- [184] Farrauto RJ, Bartholomew CH. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. Blackie Academic & Professional, 1997.
- [185] Oh SG, Baker RTK. *In Situ* Electron Microscopy Investigation of the Behavior of supported Cobalt Particles. *Journal of Catalysis* 1991; 128:137-147.
- [186] Linares-Solano A, Almela-Alarcón M, Salinas-Martínez de Lecea C. CO₂ Chemisorption to Characterize Calcium Catalysts in Carbon Gasification Reactions. *Journal of Catalysis* 1990; 125: 401-10.
- [187] Wigmans T. *Catalytic Gasification of Carbon: A Mechanistic Study*. PhD Thesis. University of Amsterdam, 1982.

- [188] Fogler HS. Elements of Chemical Reaction Engineering. Prentice Hall International Inc, 2nd Edition, 1992.
- [189] Bernardo CAA. Carbon Formation and Removal in the Context of Nickel Catalysts. Ph.D. Thesis. University of London, 1977.
- [190] Órfão JJM. Deposição e Gaseificação de Carbono Catalítico em Superfícies Metálicas. Tese de Doutorado. Universidade do Porto, 1987.
- [191] Tavares MTJSC. Actividade e Desactivação de Catalisadores Bimetálicos Suportados. Tese de Doutorado. Universidade do Minho, 1990.
- [192] Lobo LFGS. Carbon Formation from Hydrocarbons on Metals. Ph.D. Thesis. University of London, 1971.
- [193] Figueiredo JLCC. Carbon Formation on Steam Reforming Catalysts. Ph.D. Thesis. University of London, 1975.
- [194] McKee DW, Spiro CL, Kosky PG, Lamby EJ. Eutectic Salts Catalysts for Graphite and Coal Char Gasification. *Fuel* 1985; 64:805-9.
- [195] Illán-Gómez MJ, Brandán S, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. NO_x Reduction by Carbon supporting Potassium-Bimetallic Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000; 25: 11-8.
- [196] Hall PJ, Calo JM. Secondary Interactions upon Thermal Desorption of Surface Oxides from Coal Chars. *Energy and Fuels* 1989; 3(3):370-6.
- [197] Vinke P, van der Eijk M, Verbree M, Voskamp AF, van Bekkum H. Modification of the Surfaces of a Gas-Activated Carbon and a Chemically Activated Carbon with Nitric Acid, Hypochlorite and Ammonia. *Carbon* 1994; 32(4):675-86.
- [198] Davini P. Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia: The Activity of Certain Soots. *Fuel* 1988; 67:24-6.
- [199] Suhlmann J, Rotzoll G. Experimental Characterization of the Influence of CO on the High-Temperature Reduction of NO by NH₃. *Fuel* 1993; 72:175-9.
- [200] Wang W, Brown SD, Hindmarsh CJ. Reactivity and NO_x Release from a Rank Series of Chars during Combustion, 21st Bi. Conf. Carbon, Buffalo, NY, 1993: 515-6.
- [201] Pels JR, Wójtowicz MA, Kapteijn F, Moulijn JA. Trade-Off between NO_x and N₂O in Fluidised-Bed Combustion of Coals. *Energy and Fuels* 1995; 9(5):743-52.
- [202] Mochida I, Kawano S, Hironaka M, Yatsunami S, Korai Y, Matsumura Y, Yoshikawa M. Reduction of NO of Very Low Concentration in Air with NH₃ at Room Temperature over Calcined Active Carbon Fibers. *Energy and Fuels* 1995; 9(4):659-64.

- [203] Yamashita T, Vannice A. NO Decomposition over Mn_2O_3 and Mn_3O_4 . *Journal of Catalysis* 1996; 163:158-68.
- [204] Willi R, Maciejewski M, Göbel U, Köppel RA, Baiker A. Selective Reduction of NO by NH_3 over Chromia on Titania Catalyst: Investigation and Modelling of the Kinetic Behavior. *Journal of Catalysis* 1997; 166:356-67.
- [205] Komori M, Akiyama E, Habazaki H, Kawashima A, Asami K, Hashimoto K. NO Decomposition Catalysts prepared from Amorphous Ni-Ta-Pd Alloys. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997; 11:243-55.
- [206] Fritz A, Pitchon V. Review: The Surrent State of Research on Automotive Lean NO_x Catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997; 13:1-25.
- [207] Bera P, Aruna ST, Patil KC, Hegde MS. Studies on Cu/CeO₂: A New NO Reduction Catalyst. *Journal of Catalysis* 1999; 186:36-44.
- [208] Yang J, Mestl G, Herein D, Schlögl R, Find J. Reaction of NO with Carbonaceous Materials. 1. Reaction and Adsorption of NO on Ashless Carbon Black. *Carbon* 2000; 38(5): 715-27.
- [209] Grant KA, Lewis JM, Thomas KM. The Study of NO_x Release from Nitrogen dopped Carbon-13 Material. 21st Bi. Conf. Carbon, Buffallo, NY, 1993: 513-4.
- [210] Jones JM, Thomas KM. Carbon-13 Materials as Models for NO_x and N_2O Release during Coal Char Combustion. *Carbon* 1995; 33(8):1129-39.
- [211] Zhao Z, Yang X, Wu Y. Comparative Study of Nickel-Based Perovskite-like Mixed Oxide Catalysts for Direct Decomposition of NO. *Applied Catalysis B: Environmental* 1996; 8:281-97.
- [212] Wang CB, Chang JG, Wu RC, Yeh CT. Promotion Effect of Coating Alumina Supported Palladium with Sodium Hydroxide on the Catalytic Conversion of Nitric Oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 17:51-62.
- [213] Millar GJ, Canning A, Rose G, Wood B, Trewartha L, Mackinnon IDR. Identification of Copper Species present in Cu-ZSM-5 Catalysts for NO_x Reduction. *Journal of Catalysis* 1999; 183:169-81.
- [214] Masuda K, Tsujimura K, Shinoda K, Kato T. Silver-Promoted Catalyst for Removal of Nitrogen Oxides from Emission of Diesel Engines. *Applied Catalysis B: Environmental* 1996; 8:33-40.
- [215] Castillo S, Morán-Pineda M, Gómez R, López T. Nonselective Reduction of NO by CO under Oxidizing Conditions on Supported Rhodium Sol-Gel Catalysts. *Journal of Catalysis* 1997; 172:263-6.

- [216] Cho BK. Activity Normalization for Lean-NO_x Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997; 12:147-60.
- [217] Monte R, Fornasiero P, Graziani M, Gubitosa G, Kaspar J, Zorzut M. Infra-Red Study of Nitric Oxide Adsorption and Conversion on Rh/CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxide. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 209-10.
- [218] Lick ID, Grau RR, Ponzi EN. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Methane. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 374-5.
- [219] Eguchi K, Kondo T, Hayashi T, Arai H. Sorption of Nitrogen Oxides on MnO_y-ZrO₂ and Pt-ZrO₂-Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 16:69-77.
- [220] Garin F, Girard P, Ringler S, Maire G, Davias N. Mechanistic Studies of NO_x Reduction Reactions under Oxidative Atmosphere on Alumina Supported 1 wt% Pt and 1 wt% Pt-0.5 wt% Zn Catalysts (Part I). *Applied Catalysis B: Environmental* 1999; 20:205-18.
- [221] Nakatsuji T, Yasukawa R, Tabata K, Ueda K, Niwa M. A Highly Durable Catalytic NO_x Reduction in the Presence of SO_x using Periodic Two Steps, an Operation in Oxidizing Conditions and a Relatively Short Operation in Reducing Conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 1999; 21:121-31.
- [222] Burch R, Coleman MD. An Investigation of the NO/H₂/O₂ Reaction on Noble Metal Catalysts at Low Temperature under Lean-Burn Conditions, *Applied Catalysis B: Environmental* 1999; 23:115-21.
- [223] Inomata M, Miyamoto A, Murakami Y. Mechanism of the Reaction of NO and NH₃ on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen under the Dilute Gas Condition. *Journal of Catalysis* 1980; 62:140-8.
- [224] Soete GG. Heterogeneous Reduction of Nitric Oxide on Solid Particles. *La Rivista dei Combustibili* 1981, 35(1):1-15.
- [225] Miyamoto A, Yamazaki Y, Hattori T, Inomata M, Murakami Y. Study of the Pulse Reaction Technique VI. Kinetics of the Reaction of NO with NH₃ on a V₂O₅ Catalyst. *Journal of Catalysis* 1982; 74:144-55.
- [226] Kusakabe K, Kashima M, Orooka S, Kato Y. Rate of Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Coke Catalysts Activated with Sulphuric Acid. *Fuel* 1988; 67:714-8.
- [227] Jüntgen H, Richter E, Kühl H. Catalytic Activity of Carbon Catalysts for the Reaction of NO_x with NH₃. *Fuel* 1988; 67:775-80.

- [228] Kühl H, Baumann H, Jüntgen H, Ehrburger P, Dentzer J, Lahaye J. The Importance of the Active Surface Area on the NO-Reduction with Ammonia on Carbon Catalysts. *Fuel* 1989; 68:129-30.
- [229] Richter E, Schmidt HJ, Schecker HG. Adsorption and Catalytic Reaction of NO and NH₃ on Activated Carbon. *Chem. Eng. Technol.* 1990; 13:332-40.
- [230] Centi G, Perathoner S, Kartheuser B, Rohan D, Hodnett B. K. Assessment of Copper-Vanadium Oxide on Mixed Alumina-Titania Supports as Sulphur Dioxide Sorbents and as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental* 1992; 1:129-37.
- [231] Grzybek T, Papp H. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide By Ammonia on Fe³⁺ Promoted Active Carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 1992; 1:273-83.
- [232] Singoredjo L, Korver R, Kapteijn F, Moulijn JA. Alumina Supported Manganese Oxides for the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide By Ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental* 1992; 1:297-316.
- [233] Lietti L, Forzatti P, Ramis G, Busca G, Bregani F. Potassium doping of Vanadia/Titania De-NO_xing Catalysts: Surface Characterisation and Reactivity Study. *Applied Catalysis B: Environmental* 1993; 3:13-35.
- [234] Li Y, Armor JN. Simultaneous, Catalytic Removal of Nitric Oxide and Nitrous Oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 1993; 3:55-60.
- [235] Wallman PH, Carlsson RCJ. NO_x Reduction by Ammonia. The Effects of Pressure and Mineral Surfaces. *Fuel* 1993; 72:187-91.
- [236] Grzybek T. An XPS Study of the Interaction of Ammonia and Nitric Oxide with Fe_nO_y and Active-Carbon-Supported Iron Oxide; *Fuel* 1993; 72(5):619-22.
- [237] Teng H, Suuberg EM. Near-Ambient Temperature Chemisorption of NO on Carbon Model and Implications. 21st Bi. Conf. Carbon, Buffalo, NY, 1993: 543-4.
- [238] Singoredjo L, Kapteijn F, Moulijn JA, Martín-Martínez JM; Boehm HP. Modified Activated Carbon for Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. *Carbon* 1993; 31(1):213-22.
- [239] Turco M, Lisi L, Pirone R, Ciambelli P. Effect of Water on the Kinetics of Nitric Oxide Reduction over a High-Surface-Area V₂O₅/TiO₂ Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 1994; 3:133-49.
- [240] Spoto G, Zecchina A, Bordiga S, Richiardi G, Martra G, Leofanti G, Petrini G. Cu(I)-ZSM-5 Zeolites Prepared by Reaction of H-ZSM-5 with Gaseous CuCl:

- Spectroscopic Characterization and Reactivity towards Carbon Monoxide and Nitric Oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 1994; 3:151-72.
- [241] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, Moulijn J. A. Activity and Selectivity of Pure Manganese Oxides in the Selective Reduction of Nitric Oxide with Ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental* 1994; 3:173-89.
- [242] Ozkan US, Cai Y, Kumthekar MW. Investigation of the Reaction Pathways in Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over V₂O₅ Catalysts: Isotopic Labelling Studies using ¹⁸O₂, ¹⁵NH₃, ¹⁵NO and ¹⁵N¹⁸O¹. *Journal of Catalysis* 1994; 149:390-403.
- [243] Mochida I, Kawano S, Kisamori S, Fujitsu H, Maeda T. Reduction of Low Concentration NO with NH₃ over Pitch Based Active Carbon Fiber in Humid Air at Ambient Temperatures. *Carbon* 1994; 32(1):175-89.
- [244] Martín-Martínez JM, Singoredjo L, Mittelmeijer-Hazeleger M, Kapteijn F, Moulijn JA. Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Activated Carbons. I: Effect of Origin and Activation Procedure on Activity. *Carbon* 1994; 32(5):897-904.
- [245] Efsthathiou AM, Fliatoura K. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over V₂O₅/TiO₂ Catalyst: A Steady-State and Transient Kinetic Study. *Applied Catalysis B: Environmental* 1995; 6:35-59.
- [246] Illán-Gómez MJ, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. NO Reduction by Activated Carbon. *Catalysis by Transition Metals. 22nd Bi. Conf. Carbon, San Diego, CA, 1995: 624-5.*
- [247] Salas-Peregrin MA, Primet M, Praliaud H. Nitric Oxide Reduction over Carbon-Supported Palladium Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1996; 8:79-100.
- [248] Corma A, Fornés V, Palomares E. Selective Catalytic Reduction of NO_x on Cu-Beta Zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997; 11:233-42.
- [249] Burch R, Ottery D. The Selective Reduction of Nitrogen Oxides By Higher Hydrocarbons on Pt Catalysts Under Lean-Burn Conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997; 13:105-11.
- [250] Pasel J, Käßner P, Papp H. Transition Metal Oxides Supported on Active Carbons as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia. 9th Int. Conf. Coal Sci., Essen, Germany, 1997: 1799-802.

- [251] Pasel J, Kässner P; Papp H. Transition Metal Oxides Supported on Active Carbons as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 274-5.
- [252] Jang BWL, Spivey JJ, Kung MC, Kung HH. Low-Temperature NO_x Removal for Flue Gas Cleanup. *Energy and Fuels* 1997; 11(2):299-306.
- [253] Mallet C, Aho M, Hämäläinen J, Rouan JP, Richard JR. Formation of NO, NO₂ and N₂O from Gardanne Lignite and its Char under Pressurized Conditions. *Energy and Fuels* 1997; 11(4):792-800.
- [254] Chang Y, McCarty JG. Isotropic Study of NO_x Decomposition over Cu- or Co-Exchanged ZSM-5 Zeolite Catalysts, *Journal of Catalysis* 1997; 165:1-11.
- [255] Aritani H, Tanaka T, Akasaka N, Funabiki T, Yoshida S, Gotoh H, Okamoto Y. Reduction of NO over TiO₂-Supported Cu Catalysts. *Journal of Catalysis* 1997; 168:412-20.
- [256] Lezcano M, Ribotta A, Miró E, Lombardo E, Petunchi J, Moreaux C, Dereppe JM. Spectroscopic Characterization of Dealuminated H-Mordenites: The Role of Different Aluminum Species on the SCR of NO with Methane. *Journal of Catalysis* 1997; 168:511-521.
- [257] Lobree LJ, Aylor AW, Reimer JA, Bell AT. Role of Cyanide Species in the Reduction of NO by CH₄ over Co-ZSM-5. *Journal of Catalysis* 1997; 169:188-93.
- [258] Wichterlová B, Dédecek J, Sobalík Z, Vondrová A, Klier K. On the Cu Site in ZSM-5 Active Decomposition of NO: Luminescence, FTIR Study, and Redox Properties. *Journal of Catalysis* 1997; 169:194-202.
- [259] Rottländer C, Andorf R, Plog C, Krutzsch B, Baerns M. The Effect of Adsorbates on N₂O Formation in Pulsing NO over a Pt/ZSM-5 Catalyst. *Journal of Catalysis* 1997; 169:400-3.
- [260] Dekker FHM, Kraneveld S, Blik A, Kapteijn F, Moulijn JA. NO Reduction over Alumina-Supported Cu and Cu-Cr studied with the Step-Response Method. *Journal of Catalysis* 1997; 170:168-180.
- [261] Marwood M, Vayenas CG. Electrochemical Promotion of the Catalytic Reduction of NO by CO on Palladium. *Journal of Catalysis* 1997; 170:275-284.
- [262] Aylor AW, Lobree LJ, Reimer JA, Bell AT. NO Adsorption, Desorption, and Reduction by CH₄ over Mn-ZSM-5. *Journal of Catalysis* 1997; 170:390-401.
- [263] Eng J, Bartholomew CH. Kinetic and Mechanistic Study of NO_x Reduction by NH₃ over H-Form Zeolites. I. Kinetic and Mechanistic Insights into NO Reduction over H-ZSM-5. *Journal of Catalysis* 1997; 171:14-26.

- [264] Eng J, Bartholomew CH. Kinetic and Mechanistic Study of NO_x Reduction by NH₃ over H-Form Zeolites. II. Semi-Steady-State and *In Situ* FTIR Studies. *Journal of Catalysis* 1997; 171:27-44.
- [265] Kumthekar MW, Ozkan US. Nitric Oxide Reduction with Methane over Pd/TiO₂ Catalysts. I. Effect of Oxygen Concentration. *Journal of Catalysis* 1997; 171:45-53.
- [266] Kumthekar MW, Ozkan US. Nitric Oxide Reduction with Methane over Pd/TiO₂ Catalysts. II. Isotopic Labelling Studies using N-15, O-18, and C-13. *Journal of Catalysis* 1997; 171:54-66.
- [267] Kijlstra WS, Brands DS, Poels EK, Blik A. Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over MnO_x/Al₂O₃. I. Adsorption and Desorption of the Single Reaction Components. *Journal of Catalysis* 1997; 171:208-18.
- [268] Kijlstra WS, Brands DS, Smit HI, Poels EK, Blik A. Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over MnO_x/Al₂O₃. II. Reactivity of Adsorbed NH₃ and NO Complexes, *Journal of Catalysis* 1997; 171:219-30.
- [269] Chen W, Lu H, Pradier CM, Paul J, Flodström A. Reduction of NO by C₄ Hydrocarbons on Platinum in the Presence of Oxygen: Influence of Sulfur Dioxide. *Journal of Catalysis* 1997; 172:3-12.
- [270] Huang SJ, Walters AB, Vannice MA. NO Reduction with H₂ or CO over Al₂O₃ and Sr-Promoted Al₂O₃. *Journal of Catalysis* 1998; 173:229-37.
- [271] Yan JY, Kung HH, Sachtler WMH, Kung MC. Synergistic Effect in Lean NO_x Reduction by CH₄ over Co/Al₂O₃ in H-Zeolite Catalysts. *Journal of Catalysis* 1998; 175:294-301.
- [272] Aryafar M, Zaera F. Isothermal Kinetic Study of the Decomposition of Nitric Oxide over Rh(111) Surfaces. *Journal of Catalysis* 1998; 175:316-27.
- [273] Descorme C, Gélin P, Lécuyer C, Primet M. Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Methane in the Presence of Oxygen on Palladium-Exchanged Mordenite Zeolites. *Journal of Catalysis* 1998; 177:352-62.
- [274] Sullivan DH, Harold MP, Conner Jr WC. Catalyst Transformation during NO+NH₃ Reaction over Vanadium Oxide using *In Situ* FTIR Emission Spectroscopy. *Journal of Catalysis* 1998; 178:108-18.
- [275] Cho BK. Elucidation of Lean-NO_x Reduction Mechanism using Kinetic Isotope Model. *Journal of Catalysis* 1998; 178:395-407.
- [276] Chang YF, McCarty JG. Decomposition of NO over [Co]-ZSM-5 Zeolite: Effect of Co-Adsorbed O₂. *Journal of Catalysis* 1998; 178:408-13.

- [277] Seker E, Gulari E. Priority Communication: Improved N₂ Selectivity for Platinum on Alumina Prepared by Sol-Gel Technique in the Reduction of NO_x by Propene. *Journal of Catalysis* 1998; 179:339-42.
- [278] Kim MH, Nam IS, Kim YG. Characteristics of Mordenite-Type Zeolite Catalysts Deactivated by SO₂ for the Reduction of NO with Hydrocarbons. *Journal of Catalysis* 1998; 179:350-60.
- [279] Chen HY, Voskoboinikov T, Sachtler WMH. Reduction of NO_x over Fe/ZSM-5 Catalysts: Adsorption Complexes and their Reactivity towards Hydrocarbons. *Journal of Catalysis* 1998; 180:171-83.
- [280] Chajar Z, Primet M, Praliaud H. Comparison of the C₃H₈ Oxidation by NO or by O₂ on Copper-Based Catalysts, *Journal of Catalysis* 1998; 180:279-83.
- [281] Richter M, Eckelt R, Parlitz B, Fricke R. Low-Temperature Conversion of NO_x to N₂ by Zeolite-Fixed Ammonium Ions. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 15:129-46.
- [282] Dédecsek J, Cejka J, Wichterlová B. Catalytic Activity of Cu-MeAlPO-11 in NO Decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 15:233-40.
- [283] Pârvulescu VI, Oelker P, Grange P, Delmon B. NO Decomposition over Bicomponent Cu-Sm-ZSM-5 Zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 16:1-17.
- [284] Iwamoto M, Zengyo T, Hernandez AM, Araki H. Intermediate Addition of Reductant between an Oxidation and a Reduction Catalyst, for Highly Selective Reduction of NO in Excess Oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 17:259-266.
- [285] Ganemi B, Björnbom E, Paul J. Conversion and *in situ* FTIR studies of Direct NO Decomposition over Cu-ZSM5. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 17:293-311.
- [286] Voskoboinikov TV, Chen HY, Sachtler WMH. On the Nature of Active Sites in Fe/ZSM-5 Catalysts for NO_x Abatement. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 19:279-87.
- [287] Hums E. SCR Catalysis for NO_x Abatement: Fundamental and Industrial Aspects. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 34-5.
- [288] Karakas G, Mitome J, Ozkan US. Selective NO Reduction with CH₄ in the Presence SO₂ and H₂O over Pd-Based Catalysts: DRIFTS and Isotopic Labeling Studies. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 40-1.

- [289] Kögel M, Schwieger W, Tissler A, Thurek T. Simultaneous Catalytic Removal of NO and N₂O with Propane over a Fe-MFI Catalyst. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 42-4.
- [290] Gutierrez L, Boix A, Petunchi J. Effect of Pt on Water Resistance of Co Zeolites upon SCR of NO_x with CH₄. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 68-9.
- [291] Lobree LJ, Aylor AW, Reimer JA, Bell AT. NO Reduction by CH₄ in the Presence of O₂ over Pd-H-ZSM-5. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 70-1.
- [292] Casagrande L, Lietti L, Nova I, Forzatti P, Baiker A. SCR of NO by NH₃ over TiO₂-Supported V₂O₅-MoO₃ Catalysts: Reactivity and Redox Behavior. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 74-5.
- [293] Catrullo M, Flego C, Galasso L, Sabatino LMF, Bellussi G, Tabata T, Ohtsuka H, Masuda M. Selective Reduction of NO_x using Co-Beta: The Influence of Preparation Methods on Physical-chemical Properties of the Catalyst. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 97-8.
- [294] Misono M, Yokoyama S, Koyano G. Mechanisms and Active Sites of Reduction of Nitrogen Monoxide by Methane over Pd Zeolite. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 99-100.
- [295] Ogura M, Hayashi M, Kikuchi E. Palladium Active Species in HZSM-5 for NO Reduction with CH₄. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 101-4.
- [296] Miller J, Peddi R, Zheng T, Regalbuto J. The Bifunctional Nature of Zeolite based Catalysts for Lean NO_x Reduction. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 107-8.
- [297] Ríos LA, de Correa CM, Córdoba F. The Selective Reduction of NO_x by Methane in Excess Oxygen over Co-ZK-4 Catalysts. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 163-4.
- [298] Torre-Abreu C, Ribeiro MF, Henriques C, Ribeiro FR, Delahay G. Selective Catalytic Reduction of NO on Copper Exchange Zeolites: The Role of the Structure of the Zeolite in the Nature of Copper Active Sites. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 165-6.
- [299] Lorpongpaiboon P, Osuwan S. Selective NO_x Reduction with Propene using High Activity Ag/ Al₂O₃ Catalysts exceeding the 2% Ag Loading Barrier. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 197-8.

- [300] Pasel J, Speer V, Papp H. Metal Doped Sulfated ZrO_2 as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO with Propane. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 205-6.
- [301] Schay Z, Gucci L, Dongare MK, Sabde DP, Hegde SG, Ramaswamy AV. Decomposition of NO on Cu-AITS-1 Zeolites. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 333-4.
- [302] Captain DK, Anstrom M, Dumesic JA, Amiridis MD, The Selective Catalytic Reduction of NO by Propylene over $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ and Pt/SiO_2 : An *in situ* FTIR Investigation. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 337-8.
- [303] Piehl G, Wark M, Bruckner A, Liese T, Grünert W. VO^{2+} Cations as Highly Active Sites in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 over VO-ZSM-5. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 352-3.
- [304] Fokema MD, Ying JY. The Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Methane over Group IIIB and Lanthanide Oxides. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 350-1.
- [305] Liese T, Rutenbeck D, Grünert W. Selective Catalytic Reduction of NO by Methane over CeO_2 -Zeolite-Composites. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 354-5.
- [306] Martínez A, Gómez SA, Fuentes GA. Deactivation of Cu-ZSM-5 during the Reduction of NO by Propane under Wet Conditions. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 362-3.
- [307] Lunati S, Bourges P, Mabilon G. NO Elimination by Ethene on a Pre-Coked Alumina supported Platinum Catalyst in the Presence of Excess Oxygen. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 364-5.
- [308] Nikolopoulos AA, Christoforou SC, Efthimiads EA, Vasalos IA. Selective Catalytic Reduction of NO by Propene in Excess Oxygen on Pt- and Rh-Supported Alumina Catalysts. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 366-7.
- [309] Haneda M, Kintaichi Y, Hamada H. Enhanced Activity of Metal doped Ga_2O_3 - Al_2O_3 for the Selective Catalytic Reduction of NO with Propene. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 368-9.
- [310] Yoshikawa M, Yasutake A, Mochida I. Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x by Metal Oxides supported on Activated Carbon Fibers. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 370-1.

- [311] Ma K, Tang X, Bágyi I, Shaw H, Pfeffer R. Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Solid Reducing Materials. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 379-81.
- [312] Quincoces CE, Figueiredo AK, Lavat A, González MG. Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Supported Vanadia Catalysts. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 384-5.
- [313] Pirone R, Ciambelli P, Garufi E, Russo G. A Kinetic Study of NO Decomposition on Cu-ZSM5. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 398-9.
- [314] Praserthdam P, Kanchanawanichkun P. Relationship between Coke Formation, Hydrocarbon and NO Conversion on Selective Catalytic Reduction of NO by Propene on Cu/Na-ZSM-5 with Excess Oxygen. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 404-5.
- [315] Ishikawa H, Nakamura Y, Uchida H, Kaumoto T, Kurusu C. A Study on NO_x Direct-Decomposition Catalysts using Computational Chemistry and Surface Science Techniques. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 407-8.
- [316] Shimizu KI, Maeshima H, Kawabata H, Satsuma A, Hattori T. The Effect of Oxide Matrix on the Activity of Copper Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO by Propene. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 409-10.
- [317] Konduru UV, Chuang SSC. Transient *in situ* IR study of Adsorbates in the Direct NO Decomposition Reaction over Cu-ZSM-5, Fe- ZSM-5 and Tb-Pt/Al₂O₃. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 434-5.
- [318] Szymanski GS. Modified Activated Carbons for Catalytic Reduction of Nitrogen Dioxide with Ammonia. Eurocarbon, Strasbourg, France, 1998: 591-2.
- [319] Moretti G, Dossi C, Fusi A, Recchia S, Psaro R. A Comparison between Cu-ZSM-5, Cu-S-1 and Cu-Mesoporous Silica-Alumina as Catalysts for NO Decomposition, Applied Catalysis B: Environmental 1999; 20:67-73.
- [320] Ringler S, Girard P, Maire G, Hilaire S, Roussy G, Garin F. Mechanistic Studies of NO_x Reduction Reactions under Oxidative Atmosphere on Alumina Supported 0.2 wt% Platinum Catalyst Treated under Microwave (Part II). Applied Catalysis B: Environmental 1999; 20:219-33.
- [321] Klingenberg B, Vannice MA. NO Adsorption and Decomposition on La₂O₃ Studied by DRIFTS. Applied Catalysis B: Environmental 1999; 21:19-33.

- [322] Kögel M, Mönnig R, Schwieger W, Tissler A, Turek T. Simultaneous Catalytic Removal of NO and N₂O using Fe-MFI. *Journal of Catalysis* 1999; 182:470-8.
- [323] Zhy Z, Liu Z, Niu H, Liu S. Promoting Effect of SO₂ on Activated Carbon-Supported Vanadia Catalyst for NO Reduction by NH₃ at Low Temperatures. *Journal of Catalysis* 1999; 187:245-8.
- [324] Xie S, Rosynek MP, Lunsford JH. Catalytic Reactions of NO over 0-7mol% Ba/MgO Catalysts. I. The Direct Decomposition of NO. *Journal of Catalysis* 1999; 188:24-31.
- [325] Xie S, Rosynek MP, Lunsford JH. Catalytic Reactions of NO over 0-7mol% Ba/MgO Catalysts. II. Reduction with CH₄ and CO, *Journal of Catalysis* 1999; 188:32-39.
- [326] Jones JM, Patterson PM, Pourkashanian M, Williams A. Approaches to Modelling Heterogeneous Char NO Formation/Destruction during Pulverised Coal Combustion. *Carbon* 1999; 37:1545-52.
- [327] Yang RT, Pinnavaia TJ, Li W, Zhang W. Research Note: Fe³⁺ Exchanged Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 Molecular Sieves for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. *Journal of Catalysis* 1997; 172: 488-93.
- [328] Mergler YJ, Nieuwenhuys BE. NO Reduction by CO over Pt/Al₂O₃ and Pt/CeO_x/Al₂O₃: Oscillations and Deactivation. *Journal of Catalysis* 1996; 161:292-303.
- [329] Chambrion P, Suzuki T, Zhang ZG, Kyotani T, Tomita A. XPS of Nitrogen-Containing Functional Groups Formed during the C-NO Reaction. *Energy and Fuels* 1997; 11 (3):681-5.
- [330] Chambrion P, Kyotani T, Tomita A. The Role of N-Containing Surface Species on NO Reduction by Carbon. 9th Int. Conf. Coal Sci., Essen, Germany, 1997: 1079-82.
- [331] Machado WAR, Hall PJ. Effects of Porosity on Carbon Reactivity in NO and O₂. *Energy and Fuels* 1998; 12(5):958-62.
- [332] DeGroot WF, Osterheld TH, Richards GN. Chemisorption of Oxygen and of Nitric Oxide on Cellulosic Chars. *Carbon* 1991; 29(2):185-95.
- [333] Wang ZM, Shindo N, Otake Y, Kaneko K. Enhancement of NO Adsorption on Pitch-Based Activated Carbon Fibers by Dispersion of Cu-doped α-FeOOH Fine Particles. *Carbon* 1994; 32(3):515-21.
- [334] Dandekar A, Vannice MA. Decomposition and Reduction of N₂O over Copper Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1999; 22:179-200.

- [335] Cruz RS, Mascarenhas AJS, Andrade HMC. Co-ZSM-5 Catalysts for N₂O Decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 18:223-31.
- [336] Cant NW, Angove DE, Chambers DC. Nitrous Oxide Formation during the Reaction of Simulated Exhaust Streams over Rhodium, Platinum and Palladium Catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 17:63-73.
- [337] Wang XF, Zeng HC. Decomposition of Water-Containing Nitrous Oxide Gas using Ru/Al₂O₃ Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 17:89-99.
- [338] Centi G, dall'Olio L, Vazzana F, Bos A, Kloetstra RK, Rak ZS, Marella M, Tomaselli M. Novel Catalysts and Catalytic Technologies for N₂O Removal from Industrial Emissions containing O₂, H₂O and SO₂. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 224-5.
- [339] Feng B, Liu H, Yuan JW, Lin ZJ, Liu DC, Leckner B. Mechanisms of N₂O Formation from Char Combustion. *Energy and Fuels* 1996; 10(1):203-8.
- [340] Oi J, Obuchi A, Bamwenda GR, Ogata A, Yagita H, Kushiya S, Mizuno K. Decomposition of Nitrous Oxide over Supported Rhodium Catalysts and Dependency on Feed Gas Composition. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997; 12:277-86.
- [341] Drago RS, Jurczyk K, Kob N. Catalyzed Decomposition of N₂O on Metal Oxide Supports. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997; 13:69-79.
- [342] Zeng HC, Pang XY. Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide on Alumina-Supported Ruthenium Catalysts Ru/Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997; 13:113-22.
- [343] Chen WY, Zhang X. N₂O Reduction by Coals and Chars., 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 364-5.
- [344] Kapteijn F, Marbán G, Rodriguez-Mirasol J, Moulijn JA. Kinetic Analysis of the Decomposition of Nitrous Oxide over ZSM-5 Catalysts. *Journal of Catalysis* 1997; 167:256-65.
- [345] Ciambelli P, di Benedetto A, Garufi E, Pirone R, Russo G. Spontaneous Isothermal Oscillations in N₂O Decomposition over a Cu-ZSM-5 Catalyst. *Journal of Catalysis* 1998; 175:161-9.
- [346] Orita H, Kondoh H, Nozoye H. Decomposition of N₂O on Ni(755) and the Character of the Atomic Oxygen Deposited at Step Sites. *Journal of Catalysis* 1998; 177:217-23.

- [347] Yao KW, Jaenicke S, Lin JY, Tan KL. Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide on Grafted CuO/ γ -Al₂O₃ Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 16:291-301.
- [348] Noda K, Chambrion Ph, Kyotani T, Tomita A. Study of the Mechanism of Carbon-N₂O Reaction by using Isotopes. Eurocarbon, Strasbourg, France, 1998: 597-8.
- [349] Noda K, Chambrion Ph, Kyotani T, Tomita A. A Study of the N₂ Formation Mechanism in Carbon-N₂O Reaction by Using Isotope Gases. *Energy and Fuels* 1999; 13(4):941-6.
- [350] Boccuzzi F, Guglieminotti E, Orsello G, Pinna F, Scarpa M. Ru-ZrO₂ Catalysts for the Decomposition of N₂O. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 246-7.
- [351] Miettinen H. Laboratory Study of N₂O Formation from ¹⁵N-Isotope-Marked NO while Burning Char Particles at FBC Conditions. *Energy and Fuels* 1996; 10(1):197-202.
- [352] Johnsson JE, Amand LE, Dam-Johansen K, Leckner B. Modelling N₂O Reduction and Decomposition in a Circulating Fluidized Bed Boiler. *Energy and Fuels* 1996, 10(4):970-9.
- [353] Liu H, Gibbs BM. Reduction of N₂O Emissions from a Coal-Fired Circulating Fluidised Bed Combustor by Afterburning. *Fuel* 1998; 77(14):1579-87.
- [354] Sobolev VI, Panov GI, Kharitonov AS, Romannikov VN, Volodin AM, Ione KG. Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolites in N₂O Decomposition: The Role of Iron. *Journal of Catalysis* 1993; 139:435-443.
- [355] Xiaoding X, Moulijn JA. Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reaction and Promising Products. *Energy and Fuels* 1996; 10(2):305-25.
- [356] Friebe P, Bogdanoff P, Alonso-Vante N, Tributsch H. A Real-Time Mass Spectroscopy Study of the (Electro)chemical Factors affecting CO₂ Reduction at Copper. *Journal of Catalysis* 1997; 168:374-85.
- [357] Ziock HJ, Butt DP, Lackner KS, Wendt CH. The Need and Options Available for Permanent CO₂ Disposal. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 578-9.
- [358] Brock SL, Marquez M, Suib SL, Hayashi Y, Matsumoto H. Plasma Decomposition of CO₂ in the Presence of Metal Catalysts. *Journal of Catalysis* 1998; 180:225-33.

- [359] Fung SC, Querini CA. A Highly Sensitive Detection Method for Temperature Programmed Oxidation of Coke Deposits: Methanation of CO₂ in the Presence of O₂. *Journal of Catalysis* 1992; 138:240-54.
- [360] Erdöhelyi A, Cserényi J, Solymosi F. Activation of CH₄ and its Reaction with CO₂ over Supported Rh Catalysts. *Journal of Catalysis* 1993; 141:287-99.
- [361] Trovarelli A, de Leitenburg C, Dolcetti G, Llorca J. CO₂ Methanation under Transient and Steady-State Conditions over Rh/CeO₂ and CeO₂-Promoted Rh/SiO₂: The Role of Surface and Bulk Ceria. *Journal of Catalysis* 1995; 151:111-24.
- [362] Qin D, Lapszewicz J, Jiang X. Comparison of Partial Oxidation and Steam-CO₂ Mixed Reforming of CH₄ to Syngas on MgO-Supported Metals. *Journal of Catalysis* 1996; 159:140-9.
- [363] Goula MA, Lemonidou AA, Efstathiou AM. Characterization of Carbonaceous Species Formed during Reforming of CH₄ with CO₂ over Ni/CaO-Al₂O₃ Catalysts Studied by Various Transient Techniques. *Journal of Catalysis* 1996; 161:626-40.
- [364] Ruckenstein E, Hu YH. Role of Support in CO₂ Reforming of CH₄ to Syngas over Ni Catalysts. *Journal of Catalysis* 1996; 162:230-8.
- [365] Mark MF, Maier WF. CO₂-Reformig of Methane on Supported Rh and Ir Catalysts, *Journal of Catalysis* 1996; 164:122-30.
- [366] Tsuji M, Kodama T, Yoshida T, Kitayama Y, Tamaura Y. Preparation and CO₂ Methanation Activity of an Ultrafine Ni (II) Ferrite Catalyst. *Journal of Catalysis* 1996; 164:315-321.
- [367] Kroll VCH, Swaan HM, Lacombe S, Mirodatos C. Methane Reforming Reaction with Carbon Dioxide over Ni/SiO₂ Catalyst. II. A Mechanistic Study. *Journal of Catalysis* 1997; 164:387-98.
- [368] Keulen ANJ, Seshan K, Hoebink JHBJ, Ross JRH. TAP Investigations of the CO₂ Reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂. *Journal of Catalysis* 1997; 166:306-14.
- [369] Bitter JH, Seshan K, Lercher JA. The State of Zirconia Supported Platinum Catalysts for CO₂/CH₄ Reforming. *Journal of Catalysis* 1997; 171:279-86.
- [370] Slagtern A, Schuurman Y, Leclercq C, Verykios X, Mirodatos C. Specific Features concerning the Mechanism of Methane Reforming by Carbon Dioxide over Ni/La₂O₃ Catalyst. *Journal of Catalysis* 1997; 172:118-26.
- [371] Bradford MCJ, Vannice MA. CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Pt Catalysts. *Journal of Catalysis* 1998; 173:157-71.

- [372] Stagg SM, Romeo E, Padro C, Resasco DE. Effect of Promotion with Sn on Supported Pt Catalysts for CO₂ Reforming of CH₄. *Journal of Catalysis* 1998; 178:137-45.
- [373] Bradford MCJ, Vannice MA. CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Ru Catalysts, *Journal of Catalysis* 1999; 183:69-75.
- [374] Wang JY, Xia GG, Huang A, Suib SL, Hayashi Y, Matsumoto H. CO₂ Decomposition using Glow Discharge Plasmas, *Journal of Catalysis* 1999; 185:152-9.
- [375] Bourzutschky JAB, Homs N, Bell AT. Hydrogenation of CO₂ and CO₂/CO Mixtures over Copper-Containing Catalysts. *Journal of Catalysis* 1990; 124:73-85.
- [376] Zhang Z, Kladi A, Verykios XE. Effects of Carrier Doping on Kinetic Parameters of CO₂ Hydrogenation on Supported Rhodium Catalysts. *Journal of Catalysis* 1994; 148:737-47.
- [377] Boffa A, Lin C, Bell AT, Somorjai GA. Promotion of CO and CO₂ Hydrogenation over Rh by Metal Oxides: The Influence of Oxide Lewis Acidity and Reducibility, *Journal of Catalysis* 1994; 149:149-58.
- [378] Boix AV, Ulla MA, Petunchi JO. Promoting Effect of Pt on Co Mordenite upon the Reducibility and Catalytic Behavior Of CO₂ Hydrogenation. *Journal of Catalysis* 1996; 162:239-49.
- [379] Subrahmanyam M, Kaneco S, Alonso-Vante N. A Screening for the Photo Reduction of Carbon Dioxide supported on Metal Oxide Catalysts for C₁-C₃ Selectivity, *Applied Catalysis B: Environmental* 1999; 23:169-74.
- [380] Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C, Joly JP. Calcium-Carbon Interaction Study: Its Importance in the Carbon-Gas Reactions. *Carbon* 1991; 29(3):361-9.
- [381] Yoshida S, Matsunami J, Hosokawa Y, Yokota O, Tamaura Y, Kitamura M. Coal/CO₂ Gasification System Using Molten Carbonate Salt for Solar/Fossil Energy Hybridization. *Energy and Fuels* 1999; 13(5):961-4.
- [382] Chang JS, Adcock JP, Lauderback LL, Falconer JL. TPR and SMS Studies of CaCO₃ Catalyzed CO₂ Gasification of Carbon. *Carbon* 1989; 27(4):593-602.
- [383] Anderson DC, Anderson P, Galwey AK. Surface Textural Changes during Reaction of CaCO₃ Crystals with SO₂ and O₂ (air). 1. Small Crystals, 670-1070K. *Fuel* 1995; 74(7):1018-23.

- [384] Daley MA, Mangun CL, DeBarr JA, Riha S, Lizzio AA, Donnals GL, Economy J. Adsorption of SO₂ onto Oxidized and Heat-Treated Activated Carbon Fibers (ACFs). *Carbon* 1997; 35(3):411-7.
- [385] Mochida I, Kuroda K, Kawano S, Matsumura Y, Yoshikawa M. Kinetic Study of the Continuous Removal of SO_x on Polyacrylonitrile based Activated Carbon Fibers. *Fuel* 1997; 76(6):533-6.
- [386] Rubiera F, Hall ST, Shah CL. Sulfur Removal by Fine Coal Cleaning Processes. *Fuel* 1997; 76(13):1187-94.
- [387] DeBarr JA, Lizzio AA. Adsorption of SO₂ on Bituminous Coal Char and Activated Carbon Fiber. *Energy and Fuels* 1997; 11(2):267-71.
- [388] Humeres JJE, Moreira RFPM. Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide and Production of Elemental Sulfur. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 82-3.
- [389] Lizzio AA, DeBarr JA. Effect of Surface Area and Chemisorbed Oxygen on the SO₂ Adsorption Capacity of Activated Char. *Fuel* 1996; 75(13):1515-22.
- [390] Kasaoka S, Sasaoka E, Iwasaki H. Development of a Catalytic Process for the Low Temperature, Dry Type, Simultaneous Removal of Sulphur and Nitrogen. *Int. Chem, Eng.* 1994; 34(3):431-4.
- [391] Mochida I, Kisamori S, Kawabuchi Y, Kuroda K, Kawano S. Oxidative Removal of SO₂ with Recovering H₂SO₄ and Oxidation of NO into NO₂ over Activated Carbon Fiber at Room Temperature. *Carbon'94*, Granada, Spain, 1994: 270-1.
- [392] Park BB, Lee YS, Ryu SK, Rhee BS. Development of Combined NO and SO₂ Removal Processes. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, PA, 1997: 358-9.
- [393] Lizzio AA, DeBarr JA, Kruse CW. Production of Activated Char from Illinois Coal for Flue Gas Cleanup. *Energy and Fuels* 1997; 11(2):250-9.
- [394] Tsuji K, Shiraishi I. Combined Desulfurization, Denitrification and Reduction of Air Toxics using Activated Coke. 1. Activity of Activated Coke. *Fuel* 1997; 76(6):549-53.
- [395] Tsuji K, Shiraishi I. Combined Desulfurization, Denitrification and Reduction of Air Toxics using Activated Coke. 2. Process Applications and Performance of Activated Coke. *Fuel* 1997; 76(6):555-60.
- [396] Izquierdo MT, Rubio B, Andrés JM. Two Steps SO₂ and NO Removal from Flue Gas using Low-Rank Coal Char. *Eurocarbon*, Strasbourg, France, 1998: 731-2.

- [397] Akyurtlu JF, Akyurtlu A. Behavior of Supported Ceria-Copper Oxide Sorbents under Sulfation Conditions. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami Beach, FL, 1998: 477-8.
- [398] Moreno-Castilla C, Carrasco-Marín F, Riviera-Utrila J, Utrera-Hidalgo E. The Use of Activated Carbons for the Removal of SO₂ from Air. 19th Bi. Conf. Carbon, Penn State, 1989: 64-5.
- [399] Davini P. Adsorption of Sulphur Dioxide on Thermally Treated Active Carbon. Fuel 1989; 68:145-8.
- [400] Davini P. Adsorption and Desorption of SO₂ on Active Carbon: The Effect of Surface Basic Groups. Carbon 1990; 28(4):565-71.
- [401] Davini P. Investigation on the Adsorption and Desorption of Sulphur Dioxide on Active Carbon in the temperature range between 130°C and 170°C. Carbon 1991; 29(3):321-7.
- [402] Klinik J, Grzybek T. The Influence of the Addition of Cobalt, Nickel, Manganese and Vanadium to Active Carbons on their Efficiency in SO₂ Removal from Stack Gases. Fuel 1992, 71:1303-8.
- [403] Davini P. Adsorption and Desorption of Sulphur Dioxide from Simulated Flue Gas on Active Carbon: The Effect of the Ash Content. Carbon 1993; 31(1):47-51.
- [404] Muñoz-Guillena MJ, Macías-Pérez MC, Salinas-Martínez de Lecea C, Linares-Solano A. SO₂ Capture by Calcium Containing Carbon. Carbon'94, Granada, Spain, 1994; 508-9.
- [405] Davini P, Stoppato G. SO₂ Adsorption on Active Carbons: The Effect of Certain Metal Compounds. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, 1997: 316-7.
- [406] Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Rodríguez JJ. Effect of Oxygen on the Adsorption of SO₂ on Activated Carbon. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, 1997: 376-7.
- [407] Vladea RV, Hinrichs N, Hudgins RR, Suppiah S, Silveston PL. High-Efficiency Structured-Packing Catalysts with Activated Carbon for SO₂ Oxidation from Flue Gases. Energy and Fuels 1997; 11(2):277-83.
- [408] Lizzio AA, DeBarr JA. Mechanisms of SO₂ Removal by Carbon. Energy and Fuels 1997; 11(2):284-291.
- [409] Lisovskii A, Semiat R, Aharoni C. Adsorption of Sulphur Dioxide by Active Carbon Treated by Nitric Acid: I. Effect of the Treatment on Adsorption of SO₂ and Extrability of the Acid Formed. Carbon 1997; 35(10-11):1639-43.

- [410] Lisovskii A, Shter GE, Semiat R, Aharoni C. Adsorption of Sulphur Dioxide by Active Carbon Treated by Nitric Acid: II. Effect of Preheating on the Adsorption Properties. *Carbon* 1997; 35(10-11):1645-8.
- [411] Alvarez-Merino MA, Carrasco-Marín F, Moreno-Castilla C. Adsorption of SO₂ from Flowing Air by Alkaline-Oxide-Containing Activated Carbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997; 13:229-40.
- [412] Martyniuk H, Wieckowska J. The Effect of Coal Rank and Carbonization Temperature on SO₂ Adsorption Properties of Coal Chars. *Fuel* 1997; 76(7):563-5.
- [413] Davini P. SO₂ Adsorption on Active Carbon: The Effect on Certain Metals. 24th Bi. Conf. Carbon, Charleston, SC, 1999: 338-9.
- [414] Raymundo-Piñero E, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Transient Kinetic Study on the Mechanism of SO₂ Oxidation by Active Carbon and Activate Carbon Fibers. 24th Bi. Conf. Carbon, 24th Bi. Conf. Carbon, Charleston, SC, 1999: 602-3.
- [415] Gregório A, Boavida D, Gulyurtlu I, Cabrita I. Adsorption and Desorption of SO₂ on Activate Carbon. 24th Bi. Conf. Carbon, Charleston, SC, 1999: 752-3.
- [416] Davini P. Desulphurisation Properties of Active Carbons obtained from Petroleum Pitch Pyrolysis. *Carbon* 1999; 27(9):1363-71.
- [417] Kisamori S, Mochida I, Kawano S. Continuous Removal of SO₂ in the Model Flue Gas over PAN-ACF Recovering Aquatic H₂SO₄. 21st Bi. Conf. Carbon, Buffallo, NY, 1993: 478-9.
- [418] DeBarr JA, Lizzio AA. New Insights on the Mechanism of SO₂ Removal by Carbon. 22nd Bi. Conf. Carbon, San Diego, CA, 1995: 562-3.
- [419] Martyniuk H, Wieckowska J. Adsorbents and Catalysts from Brown Coal for Flue Gas Desulfurization. *Fuel* 1995; 74(11):1716-8.
- [420] Mochida I, Kuroda K, Miyamoto S, Sotowa C, Korai Y, Kawano S, Sakanishi K, Yasutake A, Yoshikawa M. Remarkable Catalytic Activity of Calcined Pitch Basec Activated Carbon Fiber for Oxidative Removal of SO₂ as Aqueous H₂SO₄. *Energy and Fuels* 1997; 11(2):272-6.
- [421] Miyamoto S, Kawano S, Korai Y, Mochida I. Removal of SO₂ over Pitch based Active Carbon Fibers at 50-70°C. Eurocarbon, Strasbourg, France, 1998: 575-6.
- [422] Raymundo-Piñero E, Cazorla-Amorós D, Salinas-Martínez de Lecea C, Linares-Solano A. Factors Controlling the SO₂ Removal by Porous Carbons: Relevance of the SO₂ Oxidation Step. *Carbon* 2000; 38(3):335-44.

- [423] Martin-Gullon I, Jagtoyen M, Kimber G, Derbyshire F. Activated Carbon Fibers from PAN. II. Catalytic Activity for SO₂ Oxidation. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, 1997: 188-9.
- [424] Román MC, Takarada T, Suzuki Y, Linares-Solano A. SO₂ Interaction with a Ca-Exchanged-Coal. 23rd Bi. Conf. Carbon, Penn State, 1997: 324-5.
- [425] Andrews R, Raymundo-Piñero E, Derbyshire F. Effect of Heat Treatment Conditions of Activated Carbon Fibers for SO₂ Removal. Eurocarbon, Strasbourg, France, 1998: 275-6.
- [426] Kisamori S, Kawano S, Mochida I. Regeneration of ACFs in SO₂ Adsorption. 20th Bi. Conf. Carbon, Santa Barbara, CA, 1991: 94-5.
- [427] Muñoz J, Herrero JE, Fuertes AB. Treatments to Enhance the SO₂ Capture by Activated Carbon Fibers. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 18:171-9.
- [428] Lee JK, Shim HJ, Lim JC, Choi GJ, Kim YD, Min BG, Park D. Influence of Tension during Oxidative Stabilization on SO₂ Adsorption Characteristics of Polyacrylonitrile (PAN) based Activated Carbon Fibers. *Carbon* 1997; 35(6):837-43.
- [429] Rubio B, Izquierdo MT. Influence of Low-Rank Coal Char Properties on their SO₂ Removal Capacity from Flue Gases: I. Non-Activated Chars. *Carbon* 1997; 35(7):1005-11.
- [430] Rubio B, Izquierdo MT, Mastral AM. Influence of Low-Rank Coal Char Properties on their SO₂ Removal Capacity from Flue Gases. 2. Activated Chars. *Carbon* 1998; 36(3):263-8.
- [431] Muñoz-Guillena MJ, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. A Study of CaO-SO₂ Interaction. *Applied Surface Science* 1994; 81:409-15.
- [432] Muñoz-Guillena MJ, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. A Study of CaO-SO₂ Interaction in the Presence of O₂. *Applied Surface Science* 1994; 81:417-25.
- [433] Anderson DC, Anderson P, Galwey AK. Surface Textural Changes during Reaction of CaCO₃ Crystals with SO₂ and O₂ (air). 2. Large Crystal Faces, 670-1070K. *Fuel* 1995; 74(7):1024-30.
- [434] Anderson DC, Galwey AK. Surface Textural Changes during Reaction of CaCO₃ Crystals with SO₂ and O₂ (air). 3. In Presence of Coal Combustion, 870-920K. *Fuel* 1995; 74(7):1031-5.
- [435] Davini P. Thermogravimetric Study of the Characteristics and Reactivity of CaO Formed in the Presence of Small Amounts of SO₂. *Fuel* 1995; 74(7): 995-8.

- [436] Muñoz-Guillena MJ, Macías-Pérez MC, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. CaO Dispersed on Carbon as an SO₂ Sorbent. *Fuel* 1997; 76(6):527-32.
- [437] Zheng-Bao Z, Chang LP, Xie KC. Studies on the Sulphur-Capture of Calcium during Coal Gasification in a Fluidized Bed Reactor. 9th Int. Conf. Coal Sci., Essen, Germany, 1997: 1291-4.
- [438] Li Y, Nishioka M, Sadakata M. High Calcium Utilization and Gypsum Formation for Dry Desulfurization Process. *Energy and Fuels* 1999; 13(5):1015-20.
- [439] Hada T, Yoshikawa M, Yasutake A, Kawano K, Shirahama M, Korai Y, Mochida I. Influences of Oxygen Concentration on the Removal of SO₂ over Pitch Based Activated Carbon Fibers. 24th Bi. Conf. Carbon, Charleston, SC, 1999: 532-3.
- [440] Kim JY, Hong I, Lee JG. Influences of Preparation Conditions of ACF on Catalytic Activity for SO₂ Removal. 22nd Bi. Conf. Carbon, San Diego, CA, 1995: 534-5.

ANEXOS

ANEXO A

Optimização das condições dos ensaios de reacção a temperatura programada

Realizaram-se ensaios com a amostra de carvão comercial impregnado com 4%Co, fazendo variar o caudal (Figura A.1), usando 20 mg de amostra. Verificou-se que o caudal que produzia maior conversão era o de $3.3 \text{ cm}^3/\text{s}$, o qual correspondia ao caudal usado nos ensaios cinéticos e de difracção de raios X. Testou-se ainda o efeito da velocidade de aquecimento, usando vários valores da mesma, e um ensaio a várias temperaturas em que o programa de temperatura era parado quando o ensaio se realizava (denominando-se assim de “isotérmico”), subindo-se a temperatura até ao próximo “patamar” após esse ensaio a $30^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figura A.2).

Verificou-se que quanto mais lenta a velocidade de aquecimento, maior era a conversão obtida. Além disso nos ensaios efectuados de forma semelhante aos de raios X, observou-se um início de reacção com uma conversão ligeiramente alta, mas cujo valor decresceu a cerca de $100\text{-}200^\circ\text{C}$, para voltar de novo a subir. Tal comportamento foi também observado também em menor escala no ensaio a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Outros autores verificaram um comportamento semelhante, atribuindo-o a NO adsorvido a baixas temperaturas que se libertava pelo aquecimento [136]. Verificou-se que se conseguia minimizar e mesmo eliminar este efeito com rampas de aquecimento mais lentas.

Usando o caudal e a velocidade de aquecimento que deram origem a maior conversão a mais baixa temperatura nos ensaios anteriores, variou-se a massa da amostra (Figura A.3). O valor de 20 mg produziu uma maior conversão. Estes valores optimizados foram usados em todos os ensaios de conversão a temperatura programada realizados neste trabalho.

Com vista a testar a existência de limitações difusionais, ainda com carvão com 4%Co, à temperatura de 500°C , determinou-se a conversão em função do caudal, fazendo variar a massa da amostra (mas coincidindo o valor de $3.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ com os 20 mg de amostra usados), mantendo constante o tempo de contacto (Figura A.4). Concluiu-se assim que nas condições experimentais usadas nestes ensaios não existiam limitações difusionais, pois a partir de 15

mg e $2.5 \text{ cm}^3/\text{s}$, a conversão mantém-se constante, não havendo de limitações difusionais externas.

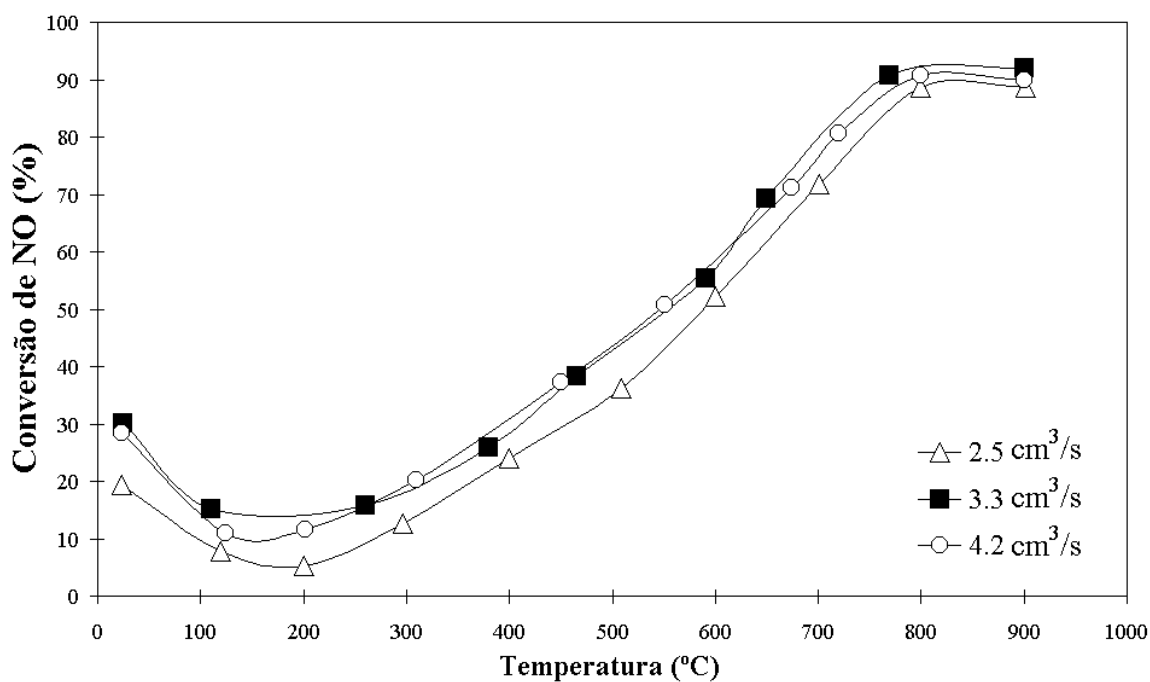


Figura A.1. - Curvas de otimização da conversão de NO, com 20 mg de carvão impregnado com 4% Co, fazendo variar o caudal do gás reagente (He+0.5%NO).

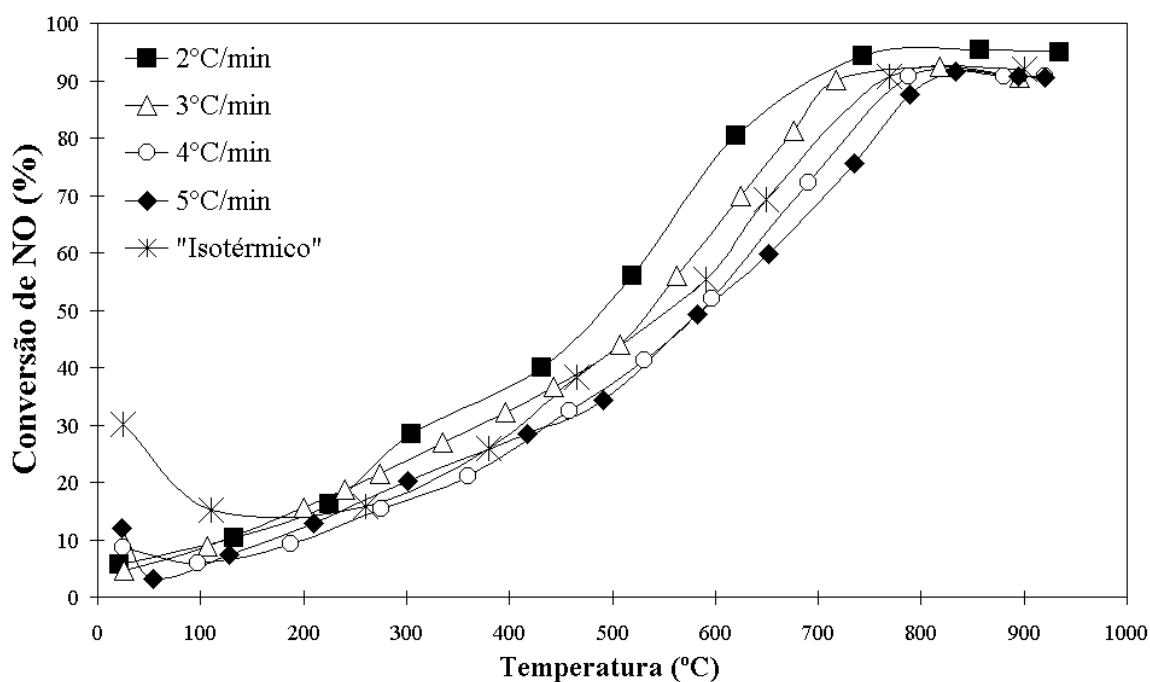


Figura A.2. - Curvas de otimização da conversão de NO, usando um caudal de $3.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ de gás reagente (He+0.5%NO) e 20 mg amostra de carvão impregnado com 4% Co, a várias velocidades de aquecimento.

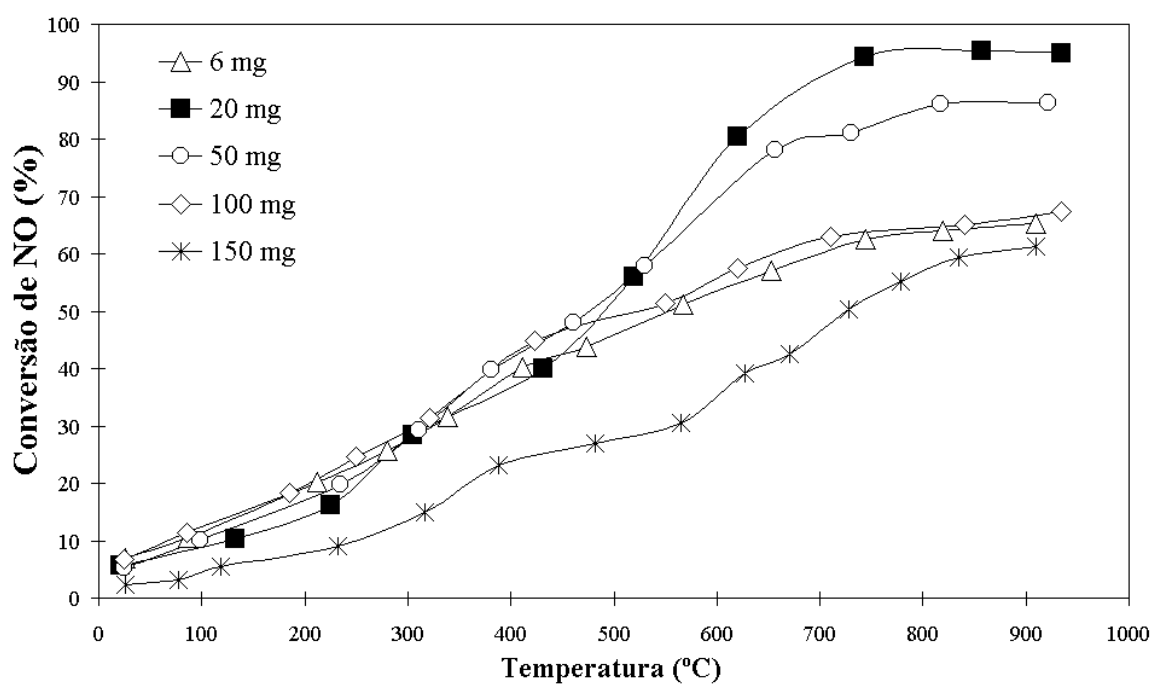


Figura A.3. - TPR a 2°C/min, usando um caudal de 3.3 cm³/s de gás reagente (He+0.5%NO), fazendo variar a massa de carvão impregnado com 4% Co.

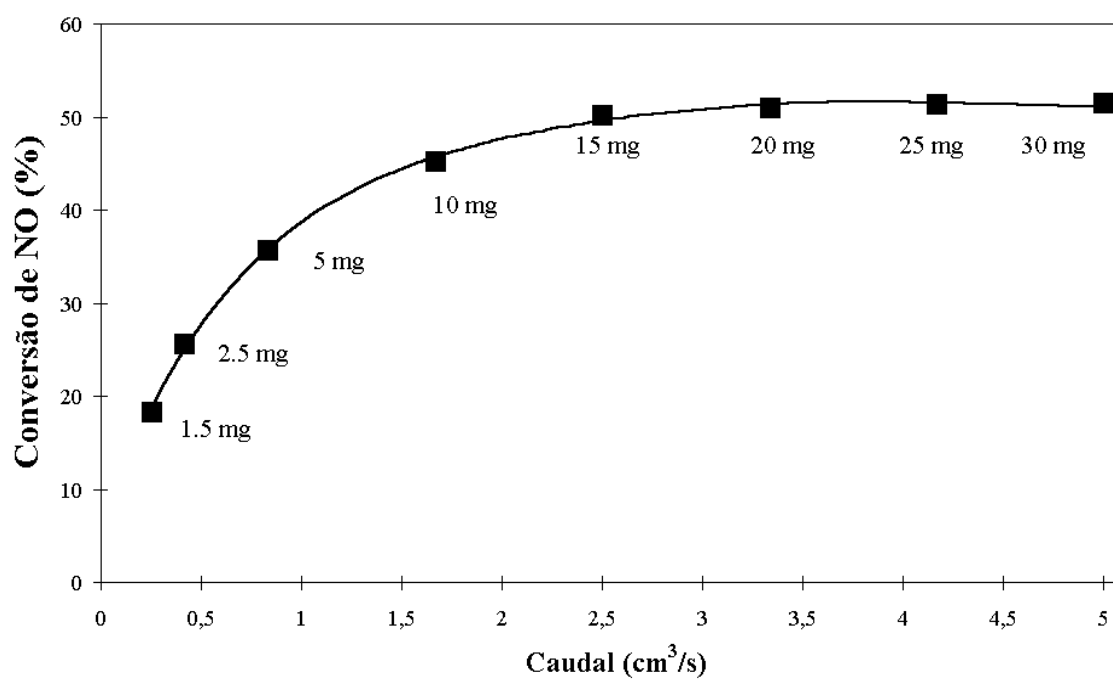


Figura A.4. – Variação da conversão de NO, em função do caudal, mantendo constante o tempo de contacto.

ANEXO B

Pontos de fusão das fases detectadas por difracção de raios X *in situ*

Tabela B.1. – Pontos de fusão das fases presentes em condições reaccionais, detectadas pelos ensaios de difracção de raios X *in situ*.

(In: Perry HP, Green D. Perry's Chemical Engineerings' Handbook. 6th Ed. 1984)

SAL PRECURSOR	FASES PRESENTES	PONTO DE FUSÃO (°C)
Ba (CH ₃ COO) ₂	BaCO ₃	810
	BaO	800
	Ba	850
(CH ₃ COO) ₂ Co .4H ₂ O	Co ₃ O ₄	-
	CoO	d.1800
	Co	1480
(CH ₃ COO) ₂ Cu .H ₂ O	CuO	d.1026
	Cu	1083
Fe (CH ₃ COO) ₂	Fe ₂ O ₃	1560d.
	Fe ₃ O ₄	d.180
(CH ₃ COO) ₂ Mg .4H ₂ O	MgCO ₃	d.360
	MgO	2800
(CH ₃ COO) ₂ Mn .4H ₂ O	Mn ₃ O ₄	1080
	MnO ₂	>230
(CH ₃ COO) ₂ Ni .4H ₂ O	NiO	400
	Ni	1452
Pb (CH ₃ COO) ₄	Pb ₃ O ₄	d.500
	PbO	888
NH ₄ V O ₃	V ₂ O ₅	670
	V ₆ O ₁₃	600

NOTA: d.500 – decompõe a 500°C; 500d. – funde a 500°C, com decomposição.

ANEXO C

Tabelas referentes à desconvolução dos espectros de TPD

Tabela C.1. - Valores obtidos para a desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial MERCK (Capítulo 3).

	Concentração (mmol/g)	Factor de Frequência (s ⁻¹)	Energia de Activação (kcal/mol)	Temperatura (K)
CO ₂ (pico 1)	0.290	1.0x10 ⁴	10.5	≈ 470
CO ₂ (pico 2)	0.150	5.5x10 ³	11.5	≈ 535
CO ₂ (pico 3)	0.650	9.0x10 ²	13.5	≈ 719
CO ₂ (pico 4)	0.320	1.0x10 ⁵	22.0	≈ 794
CO ₂ (pico 5)	1.000	9.0x10 ⁶	33.0	≈ 900
CO (pico 1)	0.056	3.0x10 ⁸	44.5	≈ 1031
CO (pico 2)	0.031	9.0x10 ¹⁰	60.0	≈ 1112
CO (pico 3)	0.087	1.0x10 ¹⁵	85.0	≈ 1181
CO (pico 4)	0.088	1.1x10 ¹⁷	100.5	≈ 1239
CO (pico 5)	0.140	5.0x10 ⁸	57.3	≈ 1291

Tabela C.2. - Valores obtidos para a desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão obtido a partir de caroços de pêssgo (Capítulo 3).

	Concentração (mmol/g)	Factor de Frequência (s ⁻¹)	Energia de Activação (kcal/mol)	Temperatura (K)
CO ₂ (pico 1)	0.160	1.0x10 ⁴	11.5	≈ 425
CO ₂ (pico 2)	0.150	4.0x10 ³	11.5	≈ 546
CO ₂ (pico 3)	0.250	7.0x10 ³	14.5	≈ 650
CO ₂ (pico 4)	0.500	9.0x10 ¹	10.7	≈ 725
CO ₂ (pico 5)	0.600	6.0x10 ⁴	20.4	≈ 898
CO (pico 1)	0.052	1.0x10 ³	15.0	≈ 771
CO (pico 2)	0.100	1.0x10 ⁶	30.5	≈ 944
CO (pico 3)	0.100	9.0x10 ¹⁰	56.8	≈ 1054
CO (pico 4)	0.115	1.0x10 ¹⁵	81.5	≈ 1129
CO (pico 5)	0.160	8.0x10 ¹⁵	91.5	≈ 1198
CO (pico 6)	0.125	5.0x10 ⁸	56.5	≈ 1273

Tabela C.3. - Valores obtidos pela desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial sem catalisador, com SO₂ adsorvido a 20°C durante duas horas (Capítulo 7).

	Concentração (mmol/g)	Factor de Frequência (s ⁻¹)	Energia de Activação (kcal/mol)	Temperatura (K)
CO ₂ (pico 1)	2.200	1.6x10 ⁸	20.0	≈ 494
CO ₂ (pico 2)	0.700	1.5x10 ³	10.5	≈ 546
CO ₂ (pico 3)	1.000	4.2x10 ³	15.0	≈ 696
CO ₂ (pico 4)	1.100	9.0x10 ⁴	22.0	≈ 806
CO ₂ (pico 5)	2.000	9.0x10 ⁴	25.0	≈ 901
CO (pico 1)	0.300	1.0x10 ³	10.0	≈ 638
CO (pico 2)	0.054	4.0x10 ⁴	20.9	≈ 829
CO (pico 3)	0.390	2.0x10 ³	20.4	≈ 979
CO (pico 4)	0.071	1.0x10 ⁵	30.5	≈ 1083
CO (pico 5)	0.360	5.0x10 ⁷	47.1	≈ 1175
CO (pico 6)	0.220	8.0x10 ⁷	51.5	≈ 1256
SO ₂	0.088	2.0x10 ⁵	17.9	≈ 623

Tabela C.4. - Valores obtidos pela desconvolução do espectro de TPD da amostra de carvão comercial impregnado com V, com SO₂ adsorvido a 20°C durante duas horas (Capítulo 7).

	Concentração (mmol/g)	Factor de Frequência (s ⁻¹)	Energia de Activação (kcal/mol)	Temperatura (K)
CO ₂ (pico 1)	3.000	1.0x10 ⁶	18.9	≈ 575
CO ₂ (pico 2)	1.200	1.4x10 ⁹	30.1	≈ 667
CO ₂ (pico 3)	1.900	1.0x10 ⁵	19.5	≈ 713
CO ₂ (pico 4)	6.000	3.0x10 ³	18.7	≈ 875
CO ₂ (pico 5)	2.000	1.0x10 ⁴	21.5	≈ 904
CO (pico 1)	0.280	1.0x10 ²	10.0	≈ 673
CO (pico 2)	0.046	4.0x10 ⁴	20.9	≈ 806
CO (pico 3)	0.365	2.0x10 ³	20.2	≈ 973
CO (pico 4)	0.100	1.0x10 ⁵	30.5	≈ 1089
CO (pico 5)	0.230	5.0x10 ⁷	46.9	≈ 1169
CO (pico 6)	0.250	8.0x10 ⁷	51.5	≈ 1256
SO ₂	0.225	1.0x10 ⁷	22.8	≈ 623

Tabelas referentes à reação C-NO (Capítulo 4)

Tabela C.5. - Valores obtidos de adsorção de NO (mistura de 0.5% em Argon) no carvão MERCK, para vários sistemas catalíticos, a diferentes temperaturas.

SISTEMAS	QUANTIDADES ADSORVIDAS ($\mu\text{mol/g}$ carvão)				
	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
sem catalisador	984.67	807.67	600.33	396.33	273.67
4%Ba	3797.00	3007.00	2169.33	1781.00	761.00
4%Co	5797.00	4444.33	3333.67	2586.33	1878.00
4%Cu	922.67	665.00	440.33	186.33	37.33
4%Fe	2222.33	1676.00	1305.00	1000.33	856.00
4%Mg	5498.33	3995.67	2169.33	897.33	439.67
4%Mn	5664.33	4248.33	3181.67	2305.00	1720.33
4%Ni	2211.67	1708.67	1337.33	1041.00	869.09
4%Pb	952.05	742.73	533.41	318.41	820.00
4%V	899.67	704.00	507.67	281.67	159.67

Tabela C.6. - Valores obtidos de adsorção de NO (mistura de 0.5% em Argon) para misturas binárias de catalisadores, a 20°C.

SISTEMAS	($\mu\text{mol NO ads./g}$ carvão)	Resultado
4%Cu+4%Ni	3149.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Mg	6420.33	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Ni	7709.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Mn	9461.41	não tem Ef. Sinérgico
4%Co+4%Ni	8004.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Co	6719.67	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Mn	6561.33	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Co	11450.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Ni	7872.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Co	9537.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Cu	4715.33	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Cu	6583.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%V	4694.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Ni	6001.00	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Cu	1829.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Ni+4%V	3112.00	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Co	6695.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Pb	4749.33	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Mg	9291.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%V	1856.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Cu	1879.33	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mn	6615.33	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Co	6744.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Ni	3163.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mg	6456.33	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%V	6394.33	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Co	11287.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Pb	3174.33	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mg	7721.33	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%V	3133.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Ba	6008.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Co	8025.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mn	7884.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Ni	4425.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Cu	3149.67	não tem Ef. Sinérgico

Tabela C.7. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão, a diferentes temperaturas, para alguns sistemas catalíticos e não catalítico, usando a mistura de Argon+0.5%NO.

VELOCIDADES INICIAIS ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) às várias temperaturas

SISTEMAS	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
sem catalisador	-	-	-	-	0.02	0.05	0.15	0.52	1.14	2.25	5.19	11.05	17.64
4%Ba	-	0.01	0.03	0.08	0.31	0.70	1.21	1.56	3.01	5.95	8.12	16.02	22.11
4%Co	0.09	0.25	0.61	1.45	2.51	3.76	6.26	9.18	14.70	21.31	33.34	43.67	54.98
4%Cu	0.03	0.05	0.89	1.40	2.03	3.17	4.01	6.28	7.30	9.79	13.40	15.36	18.28
4%Fe	-	-	0.01	0.05	0.12	0.41	1.12	2.78	8.52	12.47	15.76	21.73	27.17
4%Mg	0.25	0.38	0.55	0.87	1.24	1.58	1.86	2.47	3.07	3.77	4.21	5.24	6.33
4%Mn	0.11	0.21	0.43	0.68	1.17	1.81	2.72	3.99	5.01	6.20	8.85	11.68	14.32
4%Ni	-	0.01	0.05	0.19	1.01	2.68	6.02	13.91	23.47	35.63	53.43	60.01	69.64
4%Pb	-	0.01	0.04	0.08	0.18	0.34	0.64	1.01	1.57	1.99	2.69	4.50	5.51
4%V	0.05	0.12	0.25	0.10	0.67	0.95	1.32	1.94	2.71	3.44	5.17	6.51	7.73

Tabela C.8. - Energias de activação (E_a) e factores pré-exponenciais (A), obtidos a partir das curvas de Arrhenius, para os vários sistemas catalíticos, usando a mistura Argon+0.5% NO.

SISTEMAS	E_a (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
sem catalisador	139 ± 11	2.9x10 ²
4%Ba	74 ± 7	3.0x10 ⁻¹
4%Co	57 ± 5	2.0x10 ⁻¹
4%Cu	41 ± 2	4.4
4% Fe (zona I)	131 ± 13	7.9x10 ²
4% Fe (zona II)	55 ± 2	7.3x10 ⁻²
4%Mg	29 ± 1	1.1x10 ⁻³
4%Mn	45 ± 1	1.4
4% Ni (zona I)	116 ± 10	5.5x10 ²
4% Ni (zona II)	65 ± 14	7.0x10 ⁻¹
4%Pb	66 ± 2	4.7x10 ⁻²
4%V	43 ± 4	5.5

NOTA: A zona I corresponde às mais baixas temperaturas (300°C-700°C) e a zona II às mais altas temperaturas (700°C-900°C).

Tabela C.9. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão impregnado misturas binárias de catalisadores, a 450°C, usando a mistura de Argon+0.5%NO.

SISTEMAS	Vel. Inicial ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	Soma das vel. dos catalisadores individuais	RESULTADO
4%Cu+4%Ni	1.60	1.59	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Mg	2.22	2.27	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Ni	1.06	1.06	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Mn	2.35	0.76	Ef. Sinérgico (3x)!
4%Co+4%Ni	2.50	1.64	Ef. Sinérgico (1.5x)!
4%Cu+4%Co	2.88	2.85	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Mn	0.80	0.78	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Co	2.14	2.13	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Ni	0.88	0.87	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Co	1.51	1.53	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Cu	3.51	1.48	Ef. Sinérgico (2.4x)!
4%Mn+4%Cu	4.63	2.08	Ef. Sinérgico (2.2x)!
4%Ba+4%V	0.17	0.18	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Ni	0.30	0.27	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Cu	5.03	1.50	Ef. Sinérgico (3.4x)!
4%Ni+4%V	0.29	0.29	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Co	1.50	1.55	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Pb	2.01	0.16	Ef. Sinérgico (12.6x)!
4%Ba+4%Mg	1.00	0.95	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%V	0.16	0.18	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Cu	1.49	1.48	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mn	0.77	0.76	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Co	1.56	1.53	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Ni	0.28	0.27	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mg	0.98	0.95	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%V	1.00	0.97	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Co	2.37	2.32	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Pb	0.19	0.13	Ef. Sinérgico <<<!
4%Fe+4%Mg	0.90	0.92	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%V	3.03	0.15	Ef. Sinérgico (20.2x)!
4%Fe+4%Ba	1.01	0.13	Ef. Sinérgico (7.8x)!
4%Fe+4%Co	1.51	1.5	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mn	1.90	0.73	Ef. Sinérgico (2.6x)!
4%Fe+4%Ni	0.25	0.24	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Cu	1.40	1.45	não tem Ef. Sinérgico

Tabela C.10. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão impregnado misturas binárias de catalisadores, a 800°C, usando a mistura de Argon+0.5%NO.

SISTEMAS	Vel. Inicial ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	Soma das vel. dos catalisadores individuais	RESULTADO
4%Cu+4%Ni	64.95	66.83	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Mg	16.36	17.61	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Ni	55.12	57.64	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Mn	52.23	16.97	Ef. Sinérgico (3x)!
4%Co+4%Ni	92.56	86.77	Ef. Sinérgico <<<!
4%Cu+4%Co	45.38	46.74	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Mn	13.85	14.02	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Co	40.68	42.19	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Ni	62.24	62.28	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Co	64.10	41.46	Ef. Sinérgico (1.5x)!
4%Ba+4%Cu	51.11	21.56	Ef. Sinérgico (2.4x)!
4%Mn+4%Cu	40.26	22.25	Ef. Sinérgico (1.8x)!
4%Ba+4%V	72.10	13.29	Ef. Sinérgico (5.4x)!
4%Ba+4%Ni	75.24	61.55	Ef. Sinérgico (1.2x)!
4%V+4%Cu	52.00	18.57	Ef. Sinérgico (2.8x)!
4%Ni+4%V	56.33	58.60	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Co	54.93	28.51	Ef. Sinérgico (1.9x)!
4%Ba+4%Pb	158.00	10.81	Ef. Sinérgico (14.6x)!
4%Ba+4%Mg	17.47	12.33	Ef. Sinérgico <<<!
4%Pb+4%V	33.21	7.86	Ef. Sinérgico (4.2x)!
4%Pb+4%Cu	16.67	16.09	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mn	26.64	11.54	Ef. Sinérgico (2.3x)!
4%Pb+4%Co	51.12	36.03	Ef. Sinérgico (1.4x)!
4%Pb+4%Ni	55.54	56.12	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mg	11.03	6.90	Ef. Sinérgico (1.6x)!
4%Mg+4%V	10.00	9.38	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Co	36.81	37.55	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Pb	18.13	18.45	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mg	20.24	19.97	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%V	83.55	20.93	Ef. Sinérgico (4x)!
4%Fe+4%Ba	137.17	23.88	Ef. Sinérgico (5.7x)!
4%Fe+4%Co	50.86	49.10	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mn	32.09	24.61	Ef. Sinérgico (1.2x)!
4%Fe+4%Ni	67.02	69.19	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Cu	30.79	29.16	não tem Ef. Sinérgico

Tabela C.11. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão a diferentes temperaturas, para os sistemas bimetalicos com efeito sinérgico, usando a mistura de Argon+0.5%NO.**VELOCIDADES INICIAIS ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) às várias temperaturas**

SISTEMAS	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
4%Ba+4%Mn	0.25	0.54	1.23	2.35	3.59	5.68	9.36	15.03	23.89	29.88	52.23	65.34	85.28
4%V+4%Cu	0.74	1.56	3.04	5.03	7.52	9.95	16.02	22.79	29.82	42.66	52.00	63.64	79.24
4%Ba+4%Pb	0.05	0.24	0.75	2.01	5.01	10.74	25.47	36.00	56.00	119.73	158.23	210.00	329.00
4%Fe+4%V	0.19	0.58	1.24	3.03	4.76	7.79	11.63	22.64	29.88	49.69	83.55	103.25	151.14
4%Fe+4%Ba	0.02	0.09	0.35	1.01	2.05	5.15	8.33	20.07	33.71	74.19	137.17	200.00	320.00

Tabela C.12. - Energias de activação (E_a) e factores pré-exponenciais (A) obtidos a partir das curvas de Arrhenius para os sistemas bimetalicos usando a mistura Argon+0.5% NO.

SISTEMAS	E_a (kJmol^{-1})	A (s^{-1})
4%Ba+4%Mn	55 ± 1	0.2
4%V+4%Cu	43 ± 1	0.07
4%Ba+4%Pb	81 ± 1	14.2
4%Fe+4%V	61 ± 1	0.6
4%Fe+4%Ba	94 ± 4	43.5

Tabela C.13. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias, a 400°C, fazendo variar a concentração de NO.

SISTEMAS	Velocidades iniciais ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)					
	0.5%NO	1%NO	2%NO	3%NO	4%NO	5%NO
sem catalisador*	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04
4%Ba	0.08	0.15	0.30	0.45	0.61	0.70
4%Co	1.45	1.73	2.15	2.43	2.61	2.77
4%Cu	1.40	2.46	3.51	4.81	5.94	7.77
4%Fe	0.05	0.08	0.12	0.15	0.17	0.20
4%Mg	0.87	0.94	1.03	1.09	1.13	1.15
4%Mn	0.68	1.05	1.49	1.98	2.23	2.69
4%Ni	0.19	0.22	0.25	0.29	0.32	0.35
4%Pb	0.08	0.13	0.19	0.22	0.25	0.30
4%V	0.10	0.17	0.22	0.29	0.32	0.39
4%Ba+4%Mn	2.35	3.02	3.88	4.56	5.56	6.03
4%V+4%Cu	5.03	6.26	8.25	9.16	10.12	11.34
4%Ba+4%Pb	2.01	2.67	3.13	3.67	4.33	4.89
4%Fe+4%V	3.03	3.76	4.71	5.64	6.17	7.16
4%Fe+4%Ba	1.01	2.14	3.56	5.16	7.22	8.16

* - Efectuado a 500°C.

Tabela C.14. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias com efeito sinérgico a 800°C, fazendo variar a concentração de NO.

SISTEMAS	Velocidades iniciais ($r \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)					
	0.5%NO	1%NO	2%NO	3%NO	4%NO	5%NO
sem catalisador	5.19	6.25	7.45	8.64	9.03	9.79
4%Ba	8.12	18.35	28.64	50.44	62.37	78.81
4%Co	33.34	41.26	50.37	58.55	61.84	69.39
4%Cu	13.40	42.37	85.41	207.67	300.98	390.34
4%Fe	15.76	26.34	38.14	45.28	59.37	65.13
4%Mg	4.21	10.50	21.45	32.47	41.28	55.07
4%Mn	8.85	21.16	55.39	88.69	142.65	187.65
4%Ni	53.43	100.64	176.12	235.67	354.42	409.76
4%Pb	2.69	4.15	5.67	7.21	8.87	10.40
4%V	5.17	8.11	12.34	15.77	19.57	23.14
4%Ba+4%Mn	52.23	95.36	154.12	195.54	278.69	302.45
4%V+4%Cu	52.00	114.37	228.49	352.18	416.28	526.49
4%Ba+4%Pb	158.00	235.68	356.75	425.25	521.13	662.35
4%Fe+4%V	83.55	125.36	194.58	225.64	287.28	335.06
4%Fe+4%Ba	137.17	203.25	321.56	413.28	468.03	589.36

Tabela C.15. – Ordens de reacção (n) e constantes cinéticas (k) aparentes obtidas para os vários sistemas catalíticos e misturas binárias, a 450°C e a 800°C, em NO.

SISTEMAS	450°C		800°C	
	k	n	k	n
sem catalisador*	$8.7 \times 10^{-7*}$	$\approx 0^*$	2.2×10^{-4}	0.3
4%Ba	1.3×10^{-4}	1.0	1.4×10^{-2}	1.0
4%Co	6.6×10^{-5}	0.3	1.7×10^{-3}	0.3
4%Cu	6.0×10^{-4}	0.7	3.2×10^{-1}	1.5
4%Fe	1.2×10^{-5}	0.6	4.0×10^{-3}	0.6
4%Mg	1.7×10^{-5}	0.1	1.5×10^{-2}	1.1
4%Mn	1.5×10^{-4}	0.6	9.9×10^{-2}	1.3
4%Ni	7.3×10^{-6}	0.3	5.6×10^{-2}	0.9
4%Pb	1.5×10^{-5}	0.6	5.5×10^{-4}	0.6
4%V	2.0×10^{-5}	0.6	1.5×10^{-3}	0.6
4%Ba+4%Mn	2.0×10^{-4}	0.4	3.0×10^{-2}	0.8
4%V+4%Cu	3.2×10^{-4}	0.4	1.1×10^{-1}	1.0
4%Ba+4%Pb	1.4×10^{-4}	0.4	3.7×10^{-2}	0.6
4%Fe+4%V	2.0×10^{-4}	0.4	1.9×10^{-2}	0.6
4%Fe+4%Ba	2.6×10^{-4}	0.6	3.6×10^{-2}	0.6

* - realizada a 500°C.

Tabela C.16. – Valores obtidos para parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais, para a reacção não catalítica, a 400°C e 700°C.

PARÂMETROS	400°C	700°C
k_1	1.2×10^2	6.0×10^3
k_2	1.5×10^4	2.6×10^5
k_3	8.5×10^3	2.6×10^{-1}
k_4	10^3	2.5×10^3
C_t	10^{-1}	2.5×10^{-1}
$[C(O)]_0$	0	0

NOTA: As constantes de velocidade têm unidades tais que a velocidade venha expressa em s^{-1} e os valores das concentrações são em mol/L.

Tabela C.17. – Valores obtidos para os parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo cinético proposto aos resultados experimentais, para a reacção catalisada por Bário, a 400°C e 700°C.

PARÂMETROS	400°C	700°C
k_1	2.5×10^2	5.0
k_2	2.5×10^4	10.0
k_3	3.7×10^4	5.0×10^{-1}
k_4	2.4×10^5	1.5×10^4
k_5	8.9×10^3	
K_{NO}	5.2×10^4	6.9×10^2
K_{N_2O}	8.4×10^2	
K_{CO_2}	1.4×10^{-13}	10^{-4}
$[Ba]_t$	1.3×10^{-2}	10.4
C_t	1.8×10^{-1}	10^2
$[C(O)]_0$	1.7×10^{-1}	1.9×10^{-5}
$[BaO]_0$		0

NOTA: As constantes de velocidade têm unidades tais que a velocidade venha expressa em s^{-1} e os valores das concentrações são em mol/L.

Tabelas referentes à reacção C-N₂O (Capítulo 5)

Tabela C.18. - Valores obtidos de adsorção de N₂O (mistura de 0.5% em Argon) no carvão MERCK, para vários sistemas catalíticos, a diferentes temperaturas.

SISTEMAS	QUANTIDADES ADSORVIDAS (μmol /g carvão)				
	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Sem catalisador	458.41	442.05	427.27	409.32	392.27
4%Ba	1560.00	1294.32	1043.41	789.55	527.05
4%Co	576.82	510.23	415.91	343.18	254.77
4%Cu	1955.91	1681.59	1410.91	1133.41	865.45
4%Fe	273.18	222.95	166.37	116.14	82.27
4%Mg	2725.68	2193.41	1682.05	1135.91	615.45
4%Mn	1076.59	885.23	704.77	518.18	330.91
4%Ni	1426.36	1286.59	1135.91	1007.95	869.09
4%Pb	952.05	742.73	533.41	318.41	115.23
4%V	672.20	522.95	368.86	220.68	69.32

Tabela C.19. - Valores obtidos de adsorção de N₂O (mistura de 0.5% em Argon) para misturas binárias de catalisadores, a 20°C.

SISTEMAS	(μmol N ₂ O ads./g carvão)	Resultado
4%Cu+4%Ni	3381.95	não tem Ef. sinérgico
4%Cu+4%Mg	4680.91	não tem Ef. sinérgico
4%Mg+4%Ni	4151.14	não tem Ef. sinérgico
4%Ba+4%Mn	2636.14	não tem Ef. sinérgico
4%Co+4%Ni	2002.41	não tem Ef. sinérgico
4%Cu+4%Co	2531.68	não tem Ef. sinérgico
4%V+4%Mn	1748.77	não tem Ef. sinérgico
4%Mn+4%Co	1652.36	não tem Ef. sinérgico
4%Mn+4%Ni	2502.54	não tem Ef. sinérgico
4%Ba+4%Co	2136.86	não tem Ef. sinérgico
4%Ba+4%Cu	3515.09	não tem Ef. sinérgico
4%Mn+4%Cu	3031.14	não tem Ef. sinérgico
4%Ba+4%V	2232.18	não tem Ef. sinérgico
4%Ba+4%Ni	2986.22	não tem Ef. sinérgico
4%V+4%Cu	2627.00	não tem Ef. sinérgico
4%Ni+4%V	2098.14	não tem Ef. sinérgico
4%V+4%Co	6438.48	não tem Ef. sinérgico
4%Ba+4%Pb	2512.61	não tem Ef. sinérgico
4%Ba+4%Mg	4285.14	não tem Ef. sinérgico
4%Pb+4%V	1624.23	não tem Ef. sinérgico
4%Pb+4%Cu	2907.68	não tem Ef. sinérgico
4%Pb+4%Mn	2028.64	não tem Ef. sinérgico
4%Pb+4%Co	1528.54	não tem Ef. sinérgico
4%Pb+4%Ni	2378.23	não tem Ef. sinérgico
4%Pb+4%Mg	3677.95	não tem Ef. sinérgico
4%Mg+4%V	3397.18	não tem Ef. sinérgico
4%Mg+4%Co	3301.86	não tem Ef. sinérgico
4%Fe+4%Pb	1225.82	não tem Ef. sinérgico
4%Fe+4%Mg	2998.32	não tem Ef. sinérgico
4%Fe+4%V	945.95	não tem Ef. sinérgico
4%Fe+4%Ba	1833.54	não tem Ef. sinérgico
4%Fe+4%Co	849.59	não tem Ef. sinérgico
4%Fe+4%Mn	1349.36	não tem Ef. sinérgico
4%Fe+4%Ni	1699.33	não tem Ef. sinérgico
4%Fe+4%Cu	2228.36	não tem Ef. sinérgico

Tabela C.20. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão, a diferentes temperaturas, para alguns sistemas catalíticos e não catalítico, usando a mistura de Argon+0.5%N₂O.

VELOCIDADES INICIAIS ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) às várias temperaturas

SISTEMAS	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
Sem catalisador	-	-	0.01	0.04	0.14	0.59	1.42	3.07	9.66	12.25	12.12
4%Ba	0.02	0.21	0.98	2.35	8.11	18.99	43.91	52.03	46.07	47.81	46.80
4%Co	0.43	1.22	2.75	5.77	9.66	20.76	34.08	47.88	48.96	49.77	48.29
4%Cu	0.08	0.28	1.37	4.01	8.75	18.65	17.63	17.81	17.52	17.62	17.43
4%Fe	0.01	0.05	0.18	0.53	1.11	2.04	6.18	9.74	10.32	9.70	9.32
4%Mg	0.01	0.05	0.15	0.38	2.04	4.08	8.95	17.70	16.16	17.32	17.11
4%Mn	0.12	0.41	1.49	3.97	7.49	13.01	11.90	11.27	11.23	10.98	11.52
4%Ni	0.15	0.45	1.16	2.65	7.31	11.76	20.39	25.51	28.81	29.65	28.28
4%Pb	0.02	0.05	0.15	0.78	2.80	6.35	11.39	11.36	12.45	11.90	12.10
4%V	0.01	0.04	0.17	0.62	1.23	4.59	7.64	16.36	17.70	16.17	17.15

Tabela C.21. - Energias de activação (E_a) e factores pré-exponenciais (A), para os vários sistemas catalíticos, usando a mistura Argon+0.5% N₂O.

SISTEMAS	E _a (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
sem catalisador	127 ± 2	569.0
4%Ba	103 ± 12	78.2
4%Co	60 ± 5	1.3
4%Cu	87 ± 1	71.6
4%Fe	84 ± 2	5.0
4%Mg	103 ± 9	126.6
4%Mn	75 ± 1	8.9
4%Ni	75 ± 2	2.0
4%Pb	113 ± 5	50.7
4%V	97 ± 4	52.6

Tabela C.22. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão impregnado com misturas binárias de catalisadores, a 400°C, usando a mistura de Argon+0.5%N₂O.

SISTEMAS	Vel. Inicial ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	Soma das vel. dos catalisadores individuais	RESULTADO
4%Cu+4%Ni	2.56	2.53	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Mg	1.57	1.52	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Ni	1.32	1.31	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Mn	17.42	2.47	Ef. Sinérgico (7x)!
4%Co+4%Ni	3.93	3.91	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Co	4.15	4.12	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Mn	1.64	1.66	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Co	4.29	4.24	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Ni	4.04	2.65	Ef. Sinérgico (1.5x)!
4%Ba+4%Co	3.79	3.73	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Cu	3.14	2.35	Ef. Sinérgico (1.3x)!
4%Mn+4%Cu	5.26	2.86	Ef. Sinérgico (1.8x)!
4%Ba+4%V	1.13	1.15	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Ni	2.17	2.14	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Cu	1.58	1.54	não tem Ef. Sinérgico
4%Ni+4%V	1.27	1.33	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Co	2.95	2.92	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Pb	7.25	1.13	Ef. Sinérgico (6.4x) !
4%Ba+4%Mg	1.14	1.13	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%V	0.37	0.32	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Cu	1.58	1.52	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mn	1.67	1.64	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Co	17.32	2.90	Ef. Sinérgico (6x)!
4%Pb+4%Ni	1.27	1.31	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mg	0.35	0.30	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%V	0.35	0.32	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Co	3.00	2.90	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Pb	2.12	0.33	Ef. Sinérgico (6.4x)!
4%Fe+4%Mg	1.05	0.33	Ef. Sinérgico (3.2x)!
4%Fe+4%V	0.37	0.35	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Ba	7.25	1.16	Ef. Sinérgico (6.2x)!
4%Fe+4%Co	2.95	2.93	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mn	1.63	1.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Ni	1.39	1.34	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Cu	1.58	1.55	não tem Ef. Sinérgico

Tabela C.23. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão impregnado com misturas binárias de catalisadores, a 650°C, usando a mistura de Argon+0.5% N₂O.

SISTEMAS	Vel. Inicial ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	Soma das vel. dos catalisadores individuais	RESULTADO
4%Cu+4%Ni	129.94	43.32	Ef. Sinérgico (3x)!
4%Cu+4%Mg	105.90	35.52	Ef. Sinérgico (3x)!
4%Mg+4%Ni	134.65	43.22	Ef. Sinérgico (3.1x)!
4%Ba+4%Mn	233.94	63.30	Ef. Sinérgico (3.7x)!
4%Co+4%Ni	212.69	73.39	Ef. Sinérgico (2.9x)
4%Cu+4%Co	131.19	65.69	Ef. Sinérgico (2x)!
4%V+4%Mn	26.79	27.63	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Co	141.36	59.15	Ef. Sinérgico (2.4x)!
4%Mn+4%Ni	77.85	36.78	Ef. Sinérgico (2.1x)
4%Ba+4%Co	108.80	99.91	Ef. Sinérgico <<!
4%Ba+4%Cu	124.06	69.84	Ef. Sinérgico (1.9x)!
4%Mn+4%Cu	115.67	29.08	Ef. Sinérgico (4x)!
4%Ba+4%V	70.84	68.39	Ef. Sinérgico <<!
4%Ba+4%Ni	167.89	77.54	Ef. Sinérgico (2.2x)!
4%V+4%Cu	152.63	34.17	Ef. Sinérgico (4.5x)!
4%Ni+4%V	340.15	41.87	Ef. Sinérgico (8.1x)!
4%V+4%Co	149.10	64.24	Ef. Sinérgico (2.3x)!
4%Ba+4%Pb	149.05	63.39	Ef. Sinérgico (2.4x)!
4%Ba+4%Mg	72.16	69.74	Ef. Sinérgico <<!
4%Pb+4%V	174.36	27.72	Ef. Sinérgico (6.3x)!
4%Pb+4%Cu	105.34	29.17	Ef. Sinérgico (3.6x)
4%Pb+4%Mn	126.09	22.63	Ef. Sinérgico (5.6x)!
4%Pb+4%Co	121.20	59.24	Ef. Sinérgico (2x)!
4%Pb+4%Ni	142.04	36.87	Ef. Sinérgico (3.8x)!
4%Pb+4%Mg	171.88	29.07	Ef. Sinérgico (5.9x)!
4%Mg+4%V	143.86	34.07	Ef. Sinérgico (4.2x)!
4%Mg+4%Co	128.91	65.59	Ef. Sinérgico (2x)!
4%Fe+4%Pb	37.15	21.10	Ef. Sinérgico (1.8x)!
4%Fe+4%Mg	41.01	27.45	Ef. Sinérgico (1.5x)!
4%Fe+4%V	27.84	26.10	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Ba	149.12	61.77	Ef. Sinérgico (2.4x)!
4%Fe+4%Co	54.18	57.62	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mn	117.39	21.61	Ef. Sinérgico (5.4x)!
4%Fe+4%Ni	77.00	35.25	Ef. Sinérgico (2.2x)!
4%Fe+4%Cu	28.44	27.55	não tem Ef. Sinérgico

Tabela C.24. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão a diferentes temperaturas, para os sistemas bimetálicos, usando a mistura de Argon+0.5% N₂O.

SISTEMAS	VELOCIDADES INICIAIS ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) às várias temperaturas										
	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
4%Ba+4%Mn	3.35	8.26	17.42	24.72	52.12	87.99	234.55	233.94	230.92	234.31	233.80
4%Ba+4%Pb	0.75	2.30	7.25	18.50	39.15	74.28	143.45	149.05	140.23	145.55	147.12
4%Pb+4%Co	3.03	7.02	17.32	31.48	52.02	78.25	122.44	121.20	123.03	125.67	124.38
4%Pb+4%Fe	0.35	1.06	2.12	5.10	11.21	21.25	38.31	37.15	39.36	38.15	37.98
4%Ba+4%Fe	1.06	2.30	7.25	18.50	39.54	74.25	143.45	149.12	140.53	145.12	147.14

Tabela C.25. - Energias de activação (Ea) e factores pré-exponenciais (A), para os vários sistemas bimetálicos, usando a mistura Argon+0.5% N₂O.

SISTEMAS	Ea (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
4%Ba+4%Mn	55 ± 4	0.4
4%Ba+4%Pb	83 ± 10	33.9
4%Pb+4%Co	51 ± 1	1.5
4%Pb+4%Fe	65 ± 1	2.7
4%Ba+4%Fe	70 ± 12	20.2

Tabela C.26. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias com efeito sinérgico a 300°C, fazendo variar a concentração de N₂O.

SISTEMAS	Velocidades iniciais ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)					
	0.5%N ₂ O	1%N ₂ O	2%N ₂ O	3%N ₂ O	4%N ₂ O	5%N ₂ O
sem catalisador*	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04	0.04
4%Ba	0.02	0.05	0.06	0.09	0.10	0.12
4%Co	0.43	0.60	0.85	1.22	1.34	1.64
4%Cu	0.08	0.11	0.18	0.24	0.29	0.34
4%Fe	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05
4%Mg	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
4%Mn	0.12	0.25	0.34	0.50	0.62	0.71
4%Ni	0.15	0.20	0.28	0.33	0.42	0.50
4%Pb	0.02	0.03	0.05	0.07	0.09	0.11
4%V	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
4%Ba+4%Mn	3.35	4.95	7.15	8.45	9.54	11.30
4%Ba+4%Pb	0.75	0.94	1.26	1.45	1.64	1.83
4%Pb+4%Co	3.03	4.45	6.22	7.15	8.22	9.21
4%Fe+4%Pb	0.35	0.50	0.71	0.86	1.05	1.22
4%Fe+4%Ba	1.06	1.56	2.65	3.25	3.60	4.22

* - efectuada a 400°C

Tabela C.27. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias com efeito sinérgico a 500°C, fazendo variar a concentração de N₂O.

SISTEMAS	Velocidades iniciais (r x 10 ⁵ s ⁻¹)					
	0.5%N ₂ O	1%N ₂ O	2%N ₂ O	3%N ₂ O	4%N ₂ O	5%N ₂ O
sem catalisador	0.14	0.31	0.52	0.84	0.99	1.30
4%Ba	8.11	16.25	32.15	41.76	60.24	73.55
4%Co	9.66	18.61	35.22	45.36	65.28	75.22
4%Cu	8.75	15.77	26.64	40.11	58.14	71.33
4%Fe	1.11	2.31	4.61	6.55	8.61	11.32
4%Mg	2.04	4.25	8.33	11.57	16.25	21.33
4%Mn	7.49	12.31	30.21	45.21	62.44	70.11
4%Ni	7.31	15.25	25.61	35.75	42.36	53.11
4%Pb	2.80	5.11	8.61	12.33	16.24	19.64
4%V	1.23	2.57	5.11	7.66	10.87	12.56
4%Ba+4%Mn	52.12	91.23	150.32	200.86	250.31	291.64
4%Ba+4%Pb	39.15	61.27	100.57	20.35	150.32	171.25
4%Pb+4%Co	52.02	94.25	186.02	256.77	302.54	354.81
4%Fe+4%Pb	11.21	19.33	35.25	55.16	72.31	86.32
4%Fe+4%Ba	39.54	75.25	121.32	162.75	200.25	253.21

Tabela C.28. – Ordens de reacção (n) e constantes cinéticas (k) aparentes obtidas para os vários sistemas catalíticos e misturas binárias, a 300°C e a 500°C, em N₂O.

SISTEMAS	300°C		500°C	
	k	n	k	n
sem catalisador	3.4x10 ^{-6*}	≈0*	2.2x10 ⁻⁴	0.9
4%Ba	1.1x10 ⁻⁵	0.7	1.2x10 ⁻²	0.9
4%Co	8.9x10 ⁻⁵	0.6	1.1x10 ⁻²	0.9
4%Cu	2.3x10 ⁻⁵	0.6	1.0x10 ⁻²	0.9
4%Fe	4.6x10 ⁻⁶	0.7	2.2x10 ⁻³	1.0
4%Mg	5.6x10 ⁻⁶	0.7	4.1x10 ⁻³	1.0
4%Mn	4.7x10 ⁻⁵	0.7	1.3x10 ⁻²	1.0
4%Ni	2.1x10 ⁻⁵	0.5	6.5x10 ⁻³	0.8
4%Pb	9.7x10 ⁻⁶	0.7	2.4x10 ⁻³	0.8
4%V	5.6x10 ⁻⁶	0.7	2.8x10 ⁻³	1.0
4%Ba+4%Mn	5.2x10 ⁻⁴	0.5	2.7x10 ⁻²	0.7
4%Ba+4%Pb	5.7x10 ⁻⁵	0.4	1.2x10 ⁻²	0.6
4%Pb+4%Co	3.8x10 ⁻⁴	0.5	4.7x10 ⁻²	0.8
4%Fe+4%Pb	5.8x10 ⁻⁵	0.5	1.3x10 ⁻²	0.9
4%Fe+4%Ba	2.6x10 ⁻⁴	0.6	2.5x10 ⁻²	0.8

Tabelas referentes à reacção C-CO₂ (Capítulo 6)

Tabela C.29. - Valores obtidos de adsorção de CO₂ no carvão MERCK, para vários sistemas catalíticos, a diferentes temperaturas.

SISTEMAS	QUANTIDADES ADSORVIDAS (μmol /g carvão)				
	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Sem catalisador	2180.23	1986.58	1796.14	1593.64	1405.81
4%Ba	2390.68	2014.54	1681.36	1368.64	1057.05
4%Co	1974.54	1802.50	1687.04	1555.91	1431.19
4%Cu	1834.77	1573.41	1403.18	1158.86	1069.00
4%Fe	4587.50	3414.32	2269.32	1246.36	360.00
4%Mg	3078.41	2628.41	2181.14	1646.82	1240.69
4%Mn	2563.41	1942.27	1535.00	1045.23	686.36
4%Ni	2665.91	2205.68	1794.32	1325.68	845.43
4%Pb	1795.00	1527.50	1164.32	931.59	650.86
4%V	2619.54	2329.77	2035.00	1782.95	1495.23

Tabela C.30. - Valores obtidos de adsorção de CO₂ para misturas binárias de catalisadores, a 20°C.

SISTEMAS	(μmol CO ₂ ads./g carvão)	Resultado
4%Cu+4%Ni	4499.36	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Mg	4912.23	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Ni	5743.82	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Mn	4953.91	não tem Ef. Sinérgico
4%Co+4%Ni	4639.82	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Co	3808.73	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Mn	5182.32	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Co	4537.73	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Ni	5228.23	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Co	4364.63	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Cu	4224.86	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Cu	4397.14	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%V	5009.86	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Ni	5055.77	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Cu	4453.11	não tem Ef. Sinérgico
4%Ni+4%V	5284.14	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Co	4593.14	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Pb	4185.09	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Mg	5468.73	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%V	4414.68	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Cu	3629.82	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mn	4358.23	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Co	3769.67	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Ni	4460.27	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mg	4873.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%V	5697.32	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Co	5052.27	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Pb	6382.50	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mg	7665.95	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%V	7206.27	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Ba	6977.64	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Co	6561.91	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mn	7150.54	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Ni	7252.91	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Cu	6421.27	não tem Ef. Sinérgico

Tabela C.31. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão, a diferentes temperaturas, para alguns sistemas catalíticos e não catalítico, usando CO₂.

SISTEMAS	VELOCIDADES INICIAIS ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) às várias temperaturas								
	500	550	600	650	700	750	800	850	900
sem catalisador	-	-	-	0.02	0.08	0.30	1.43	6.32	38.02
4%Ba	0.30	0.70	1.63	3.61	8.94	13.68	28.66	72.82	156.29
4%Co	0.45	0.99	2.66	8.39	18.87	41.72	74.62	109.17	207.21
4%Cu	-	0.01	0.05	0.25	0.91	2.54	7.34	22.87	38.73
4%Fe	0.17	0.40	1.06	2.19	7.59	15.02	24.69	43.52	83.33
4%Mg	0.29	0.70	1.89	3.68	7.17	15.08	37.20	64.81	140.80
4%Mn	0.26	0.71	1.94	5.64	11.87	19.52	32.73	69.71	109.19
4%Ni	0.35	0.74	2.87	7.23	17.12	44.17	70.77	91.54	207.95
4%Pb	0.25	0.85	1.47	3.60	5.24	10.06	15.67	29.25	57.47
4%V	-	0.03	0.11	0.52	1.36	5.32	19.61	52.02	117.05

Tabela C.32. - Energias de activação (Ea) e factores pré-exponenciais (A), obtidos a partir das curvas de Arrhenius, para os vários sistemas catalíticos, usando CO₂.

SISTEMAS	Ea (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
sem catalisador	290 ± 18	2.2x10 ⁹
4%Ba	117 ± 1	1.8x10 ²
4%Co	119 ± 3	4.4x10 ²
4%Cu	190 ± 17	1.4x10 ⁵
4%Fe	124 ± 2	2.8x10 ²
4%Mg	119 ± 2	2.3x10 ²
4%Mn	114 ± 1	1.4x10 ²
4%Ni	123 ± 3	6.3x10 ²
4%Pb	95 ± 8	7.3
4%V	200 ± 11	9.5x10 ⁵

Tabela C.33. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão a 600°C, em CO₂, para misturas binárias de catalisadores.

SISTEMAS	Vel. Inicial ($r \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$)	Soma das vel. dos catalisadores individuais	RESULTADO
4%Cu+4%Ni	2.94	2.92	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Mg	1.90	1.94	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Ni	4.38	4.76	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Mn	3.73	3.57	não tem Ef. Sinérgico
4%Co+4%Ni	5.82	5.53	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Co	2.37	2.71	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Mn	1.91	2.05	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Co	4.82	4.60	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Ni	4.85	4.81	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Co	4.33	4.29	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Cu	4.83	1.68	Ef. Sinérgico (2.9x)!
4%Mn+4%Cu	1.97	1.99	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%V	6.13	1.74	Ef. Sinérgico (3.5x)!
4%Ba+4%Ni	4.29	4.50	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Cu	2.12	0.16	Ef. Sinérgico (13.2x)!
4%Ni+4%V	2.81	2.98	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Co	2.31	2.77	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Pb	3.16	3.10	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Mg	3.72	3.52	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%V	4.05	1.58	Ef. Sinérgico (2.6x)!
4%Pb+4%Cu	1.58	1.52	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mn	3.32	3.41	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Co	4.08	4.13	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Ni	4.19	4.34	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mg	3.44	3.36	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%V	10.77	2.00	Ef. Sinérgico (5.4x)!
4%Mg+4%Co	4.44	4.55	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Pb	2.63	2.53	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mg	3.00	2.95	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%V	7.49	1.17	Ef. Sinérgico (6.4x)!
4%Fe+4%Ba	11.50	2.69	Ef. Sinérgico (4.3x)!
4%Fe+4%Co	3.79	3.72	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mn	3.37	3.00	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Ni	3.81	3.93	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Cu	1.20	1.11	não tem Ef. Sinérgico

Tabela C.34. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão a 900°C, em CO₂, para misturas binárias de catalisadores.

SISTEMAS	Vel. Inicial (r*10 ⁵ s ⁻¹)	Soma das vel. dos catalisadores individuais	RESULTADO
4%Cu+4%Ni	243.92	246.68	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Mg	173.82	179.58	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%Ni	343.67	348.75	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Mn	266.26	265.48	não tem Ef. Sinérgico
4%Co+4%Ni	414.42	415.16	não tem Ef. Sinérgico
4%Cu+4%Co	240.76	245.94	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Mn	440.01	226.24	Ef. Sinérgico <<!
4%Mn+4%Co	316.01	316.40	não tem Ef. Sinérgico
4%Mn+4%Ni	317.29	317.14	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Co	364.91	363.50	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Cu	212.84	195.02	Ef. Sinérgico <<!
4%Mn+4%Cu	149.05	147.92	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%V	306.85	273.34	Ef. Sinérgico <<!
4%Ba+4%Ni	361.76	364.24	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Cu	299.81	155.78	Ef. Sinérgico (1.9x)!
4%Ni+4%V	327.01	325.00	não tem Ef. Sinérgico
4%V+4%Co	581.97	324.26	Ef. Sinérgico <<!
4%Ba+4%Pb	217.39	213.76	não tem Ef. Sinérgico
4%Ba+4%Mg	294.15	297.09	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%V	543.59	174.52	Ef. Sinérgico (3.1x)!
4%Pb+4%Cu	97.64	96.20	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mn	164.85	166.66	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Co	262.59	261.68	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Ni	264.20	262.42	não tem Ef. Sinérgico
4%Pb+4%Mg	199.22	198.27	não tem Ef. Sinérgico
4%Mg+4%V	513.46	257.85	Ef. Sinérgico (2x)!
4%Mg+4%Co	346.25	348.01	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Pb	142.07	140.80	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mg	222.19	224.13	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%V	296.66	200.38	Ef. Sinérgico (1.5x)!
4%Fe+4%Ba	385.80	239.62	Ef. Sinérgico (1.6x)!
4%Fe+4%Co	291.49	290.54	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Mn	190.51	192.52	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Ni	293.01	291.28	não tem Ef. Sinérgico
4%Fe+4%Cu	120.14	122.06	não tem Ef. Sinérgico

Tabela C.35. - Velocidades iniciais de gaseificação do carvão, a diferentes temperaturas, para alguns sistemas bimetálicos, usando a CO₂.

SISTEMAS	VELOCIDADES INICIAIS (r*10⁵ s⁻¹) às várias temperaturas								
	500	550	600	650	700	750	800	850	900
4%Ba+4%V	1.02	2.51	6.13	10.90	24.44	65.40	100.40	202.82	306.85
4%Cu+4%V	0.40	1.01	2.12	4.03	10.70	27.10	55.38	136.61	299.81
4%Mg+4%V	1.95	4.98	10.77	17.82	31.92	75.88	151.44	311.77	513.46
4%Fe+4%V	1.33	3.51	7.49	11.39	24.36	20.12	99.96	189.39	296.66
4%Fe+4%Ba	2.06	5.31	11.50	24.28	53.02	88.89	168.33	297.62	385.80

Tabela C.36. - Energias de activação (Ea) e factores pré-exponenciais (A), para os vários sistemas bimetálicos, em CO₂.

SISTEMAS	Ea (kJmol⁻¹)	A (s⁻¹)
4%Ba+4%V	110 ± 2	5.4
4%Cu+4%V	122 ± 3	495.5
4%Mg+4%V	104 ± 1	5.2
4%Fe+4%V	101 ± 1	4.4
4%Fe+4%Ba	101 ± 2	133.1

Tabela C.37. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias com efeito sinérgico a 600°C, fazendo variar a concentração de CO₂.

SISTEMAS	Velocidades iniciais (rx10⁵ s⁻¹)					
	10%CO₂	20%CO₂	40% CO₂	60%CO₂	80%CO₂	100%CO₂
sem catalisador*	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
4%Ba	0.22	0.46	0.85	1.03	1.32	1.63
4%Co	0.31	0.69	1.27	1.89	2.31	2.66
4%Cu	0.01	0.02	0.03	0.04	0.04	0.05
4%Fe	0.15	0.30	0.48	0.66	0.84	1.06
4%Mg	0.23	0.45	0.74	1.11	1.53	1.89
4%Mn	0.21	0.47	0.91	1.19	1.45	1.94
4%Ni	0.37	0.71	1.60	2.32	2.74	2.87
4%Pb	0.16	0.33	0.67	0.97	1.22	1.47
4%V	0.02	0.03	0.06	0.07	0.09	0.11
4%Ba+4%V	0.68	1.55	2.66	3.67	4.94	6.13
4%Cu+4%V	0.22	0.43	0.97	1.33	1.82	2.12
4%Mg+4%V	1.11	2.33	3.98	6.67	8.64	10.77
4%Fe+4%V	1.03	1.86	3.68	5.33	6.55	7.49
4%Fe+4%Ba	1.45	2.36	4.25	6.54	9.02	11.50

* - efectuado a 650°C.

Tabela C.38. – Valores de velocidade inicial obtidos para vários sistemas catalíticos e misturas binárias com efeito sinérgico a 900°C, fazendo variar a concentração de CO₂.

SISTEMAS	Velocidades iniciais (r x 10 ⁵ s ⁻¹)					
	10%CO ₂	20%CO ₂	40% CO ₂	60%CO ₂	80%CO ₂	100%CO ₂
sem catalisador	5.16	9.33	16.28	22.38	28.94	38.02
4%Ba	18.69	28.64	53.33	95.28	126.37	156.29
4%Co	50.33	95.37	165.67	261.28	354.88	457.21
4%Cu	5.11	11.03	18.91	25.36	31.25	38.73
4%Fe	9.97	21.35	43.28	61.28	75.36	83.33
4%Mg	12.32	28.11	43.28	68.66	97.25	140.80
4%Mn	25.64	50.36	99.41	165.37	254.66	309.19
4%Ni	43.21	94.28	156.39	273.66	355.09	457.95
4%Pb	4.46	10.25	24.36	35.55	44.28	57.47
4%V	13.28	31.55	61.33	82.35	95.34	117.05
4%Ba+4%V	32.06	67.81	121.15	198.67	255.37	306.85
4%Cu+4%V	28.16	68.28	119.28	200.35	249.15	299.81
4%Mg+4%V	52.07	103.54	241.37	376.15	488.82	513.46
4%Fe+4%V	32.16	61.28	109.67	151.36	201.34	296.66
4%Fe+4%Ba	41.33	85.67	151.49	225.37	305.34	385.80

Tabela C.39. – Ordens de reacção (n) e constantes cinéticas (k) aparentes obtidas para os vários sistemas catalíticos e misturas binárias, a 600°C e a 900°C, em CO₂.

SISTEMAS	600°C		900°C	
	k	n	k	n
sem catalisador	1.6x10 ^{-5*}	≈0*	3.6x10 ⁻⁴	0.9
4%Ba	1.7x10 ⁻⁵	0.8	1.4x10 ⁻³	1.0
4%Co	2.3x10 ⁻⁴	0.9	4.3x10 ⁻³	1.0
4%Cu	5.2x10 ⁻⁷	0.7	6.2x10 ⁻⁴	0.9
4%Fe	1.0x10 ⁻⁵	0.8	9.3x10 ⁻⁴	0.9
4%Mg	1.8x10 ⁻⁵	0.9	1.2x10 ⁻³	1.0
4%Mn	6.9x10 ⁻⁵	0.9	3.0x10 ⁻³	1.1
4%Ni	2.2x10 ⁻⁴	0.9	4.4x10 ⁻³	1.0
4%Pb	1.5x10 ⁻⁵	1.0	6.0x10 ⁻⁴	1.1
4%V	1.1x10 ⁻⁶	0.7	1.3x10 ⁻³	0.9
4%Ba+4%V	6.1x10 ⁻⁵	0.9	3.1x10 ⁻³	1.0
4%Cu+4%V	2.2x10 ⁻⁵	1.0	3.2x10 ⁻³	1.0
4%Mg+4%V	1.1x10 ⁻⁴	1.0	5.9x10 ⁻³	1.0
4%Fe+4%V	7.9x10 ⁻⁵	0.9	2.6x10 ⁻³	0.9
4%Fe+4%Ba	1.1x10 ⁻⁴	0.9	3.8x10 ⁻³	1.0

* - efectuado a 650°C.

Tabelas referentes à adsorção de SO₂ (Capítulo 7)Tabela C.40. – Quantidade de SO₂ adsorvidas à temperatura de 20°C durante duas horas, para os vários sistemas catalíticos e misturas binárias.

SISTEMAS	QUANTIDADE ADSORVIDA (μmol SO₂/g carvão)	
Sem catalisador	300.1	
4%Ba	253.9	
4%Co	401.9	
4%Cu	901.2	
4% Fe	602.1	
4%Mg	159.4	
4%Mn	423.4	
4% Ni	354.3	
4%Pb	473.1	
4%V	897.2	
		SOMA
4%Cu+4%V	2130.1	(1798.4)
4%Cu+4%Fe	1997.3	(1503.4)
4%Cu+4%Pb	1370.2	(1374.4)
4%Cu+4%Mn	1325.4	(1324.6)
4%Cu+4%Co	1295.3	(1303.1)
4%Cu+4%Ni	1574.4	(1255.6)
4%Cu+4%Ba	1143.6	(1155.1)
4%Cu+4%Mg	1066.3	(1061.2)
4%V+4%Fe	1752.1	(1499.3)
4%V+4%Pb	1362.7	(1370.3)
4%V+4%Mn	1321.8	(1320.6)
4%V+4%Co	1302.3	(1299.1)
4%V+4%Ni*	1372.4	(1251.5)
4%V+4%Ba	1143.7	(1151.1)
4%V+4%Mg	1052.3	(1057.2)
4%Fe+4%Pb	1066.3	(1075.2)
4%Fe+4%Mn	1013.3	(1025.5)
4%Fe+4%Co	995.1	(1004.0)
4%Fe+4%Ni	961.9	(956.4)
4%Fe+4%Ba	842.0	(856.0)
4%Fe+4%Mg	761.2	(762.1)
4%Pb+4%Mn	888.4	(896.5)
4%Pb+4%Co	871.6	(875.0)
4%Pb+4%Ni	812.2	(827.4)
4%Pb+4%Ba	714.2	(727.0)
4%Pb+4%Mg	631.3	(633.1)
4%Mn+4%Co	812.2	(825.2)
4%Mn+4%Ni	762.2	(777.7)
4%Mn+4%Ba	668.5	(677.3)
4%Mn+4%Mg	577.6	(583.3)
4%Co+4%Ni	752.5	(756.2)
4%Co+4%Ba	644.5	(655.8)
4%Co+4%Mg	562.6	(561.8)
4%Ni+4%Ba*	623.4	(608.2)
4%Ni+4%Mg	501.3	(514.3)
4%Ba+4%Mg	398.1	(413.9)

NOTA: Foi descontado o valor da titulação do H₂O₂ puro.

Tabela C.41. – Quantidades de SO₂ adsorvidas a várias temperaturas, para vários sistemas catalíticos e sem catalisador.

SISTEMAS	QUANTIDADES ADSORVIDAS (μmol/g carvão)				
	20°C	50°C	100°C	130°C	150°C
sem catalisador	300.12	231.45	155.10	75.21	33.56
4%Ba	253.91	188.74	124.23	56.94	18.61
4%Co	401.86	280.47	190.67	79.65	25.64
4%Cu	901.23	652.42	441.33	280.54	115.46
4%Fe	602.12	399.42	290.13	105.75	51.68
4%Mg	159.94	102.75	73.00	49.84	15.37
4%Mn	423.35	300.29	193.53	84.39	31.23
4%Ni	354.32	236.14	172.63	69.69	20.14
4%Pb	473.12	347.23	233.00	99.84	49.65
4%V	897.21	641.23	439.67	275.46	109.67

Tabela C.42. – Quantidades de SO₂ adsorvidas a várias temperaturas, para várias misturas binárias.

SISTEMAS	QUANTIDADES ADSORVIDAS (μmol/g carvão)				
	20°C	50°C	100°C	130°C	150°C
4%Cu+4%V	2130.12	1473.65	971.25	521.30	301.36
4%Cu+4%Fe	1997.32	1362.42	880.12	487.32	251.03
4%Fe+4%V	1752.13	1136.94	794.27	331.65	203.61
4%Cu+4%Ni	1574.36	983.00	694.78	259.36	185.67
4%Ni+4%V	1372.36	812.63	650.14	243.62	153.95
4%Ni+4%Ba	623.36	433.00	309.75	200.35	120.95

Tabela C.43. – Velocidades iniciais de adsorção de SO₂, para várias concentrações iniciais deste, a 20°C, para vários catalisadores e misturas binárias.

SISTEMAS	Velocidades iniciais de adsorção (10 ⁵ s ⁻¹)				
	0.1%SO ₂	0.2%SO ₂	0.3% SO ₂	0.4%SO ₂	0.5%SO ₂
sem catalisador	2.35x10 ⁻⁶	3.41x10 ⁻⁶	4.46x10 ⁻⁶	4.46x10 ⁻⁶	4.46x10 ⁻⁶
4%Ba	1.99x10 ⁻⁶	2.89x10 ⁻⁶	3.78x10 ⁻⁶	3.78x10 ⁻⁶	3.78x10 ⁻⁶
4%Co	3.20x10 ⁻⁶	5.30x10 ⁻⁶	5.95x10 ⁻⁶	5.95x10 ⁻⁶	5.95x10 ⁻⁶
4%Cu	5.47x10 ⁻⁶	1.02x10 ⁻⁵	1.46x10 ⁻⁵	1.46x10 ⁻⁵	1.46x10 ⁻⁵
4%Fe	4.16x10 ⁻⁶	6.67x10 ⁻⁶	8.74x10 ⁻⁶	8.74x10 ⁻⁶	8.75x10 ⁻⁶
4%Mg	1.25x10 ⁻⁶	1.81x10 ⁻⁶	2.37x10 ⁻⁶	2.37x10 ⁻⁶	2.37x10 ⁻⁶
4%Mn	3.39x10 ⁻⁶	5.61x10 ⁻⁶	6.31x10 ⁻⁶	6.31x10 ⁻⁶	6.31x10 ⁻⁶
4%Ni	2.44x10 ⁻⁶	4.07x10 ⁻⁶	5.08x10 ⁻⁶	5.08x10 ⁻⁶	5.08x10 ⁻⁶
4%Pb	3.01x10 ⁻⁶	5.26x10 ⁻⁶	7.28x10 ⁻⁶	7.28x10 ⁻⁶	7.28x10 ⁻⁶
4%V	5.71x10 ⁻⁶	9.99x10 ⁻⁶	1.38x10 ⁻⁵	1.38x10 ⁻⁵	1.38x10 ⁻⁵
4%Cu+4%V	1.47x10 ⁻⁵	2.65x10 ⁻⁵	2.99x10 ⁻⁵	2.99x10 ⁻⁵	2.99x10 ⁻⁵
4%Cu+4%Fe	1.26x10 ⁻⁵	2.51x10 ⁻⁵	2.61x10 ⁻⁵	2.61x10 ⁻⁵	2.61x10 ⁻⁵
4%Fe+4%V	1.34x10 ⁻⁵	2.07x10 ⁻⁵	2.44x10 ⁻⁵	2.44x10 ⁻⁵	2.44x10 ⁻⁵
4%Cu+4%Ni	1.10x10 ⁻⁵	1.86x10 ⁻⁵	2.48x10 ⁻⁵	2.48x10 ⁻⁵	2.48x10 ⁻⁵
4%Ni+4%V	9.44x10 ⁻⁶	1.64x10 ⁻⁵	2.02x10 ⁻⁵	2.02x10 ⁻⁵	2.02x10 ⁻⁵

Tabela C.44. – Velocidades iniciais de adsorção de SO₂, para várias concentrações iniciais deste, a 50°C, para vários catalisadores e misturas binárias.

SISTEMAS	Velocidades iniciais de adsorção (s ⁻¹)				
	0.1%SO ₂	0.2%SO ₂	0.3% SO ₂	0.4%SO ₂	0.5%SO ₂
sem catalisador	1.51x10 ⁻⁶	2.72x10 ⁻⁶	3.23x10 ⁻⁶	3.23 x10 ⁻⁶	3.23x10 ⁻⁶
4%Ba	1.24x10 ⁻⁶	2.23x10 ⁻⁶	2.65x10 ⁻⁶	2.65x10 ⁻⁶	2.65x10 ⁻⁶
4%Co	1.85x10 ⁻⁶	3.34x10 ⁻⁶	3.97x10 ⁻⁶	3.97x10 ⁻⁶	3.97x10 ⁻⁶
4%Cu	4.41x10 ⁻⁶	7.66x10 ⁻⁶	9.54x10 ⁻⁶	9.54x10 ⁻⁶	9.54x10 ⁻⁶
4%Fe	2.73x10 ⁻⁶	4.22x10 ⁻⁶	5.70x10 ⁻⁶	5.70x10 ⁻⁶	5.72x10 ⁻⁶
4%Mg	6.70x10 ⁻⁷	1.21x10 ⁻⁶	1.43x10 ⁻⁶	1.43x10 ⁻⁶	1.43x10 ⁻⁶
4%Mn	1.98x10 ⁻⁶	3.57x10 ⁻⁶	4.25x10 ⁻⁶	4.25x10 ⁻⁶	4.25x10 ⁻⁶
4%Ni	1.52x10 ⁻⁶	2.56x10 ⁻⁶	3.16x10 ⁻⁶	3.16x10 ⁻⁶	3.16x10 ⁻⁶
4%Pb	2.32x10 ⁻⁶	3.90x10 ⁻⁶	4.85x10 ⁻⁶	4.87x10 ⁻⁶	4.87x10 ⁻⁶
4%V	4.29x10 ⁻⁶	7.21x10 ⁻⁶	8.97x10 ⁻⁶	8.98x10 ⁻⁶	8.98x10 ⁻⁶
4%Cu+4%V	1.23x10 ⁻⁵	1.82x10 ⁻⁵	2.08x10 ⁻⁵	2.08x10 ⁻⁵	2.08x10 ⁻⁵
4%Cu+4%Fe	1.07x10 ⁻⁵	1.64x10 ⁻⁵	1.96x10 ⁻⁵	1.96x10 ⁻⁵	1.96x10 ⁻⁵
4%Fe+4%V	8.45x10 ⁻⁶	1.36x10 ⁻⁵	1.64x10 ⁻⁵	1.64x10 ⁻⁵	1.64x10 ⁻⁵
4%Cu+4%Ni	7.36x10 ⁻⁶	1.16x10 ⁻⁵	1.55x10 ⁻⁵	1.55x10 ⁻⁵	1.55x10 ⁻⁵
4%Ni+4%V	5.31x10 ⁻⁶	9.63x10 ⁻⁶	1.06x10 ⁻⁵	1.06x10 ⁻⁵	1.06x10 ⁻⁵

Tabela C.45. – Velocidades iniciais de adsorção de SO₂, para várias concentrações iniciais deste, a 100°C, para vários catalisadores e misturas binárias.

SISTEMAS	Velocidades iniciais de adsorção (s ⁻¹)				
	0.1%SO ₂	0.2%SO ₂	0.3% SO ₂	0.4%SO ₂	0.5%SO ₂
sem catalisador	1.23x10 ⁻⁶	2.07x10 ⁻⁶	2.29x10 ⁻⁶	2.29x10 ⁻⁶	2.29x10 ⁻⁶
4%Ba	9.85x10 ⁻⁷	1.63x10 ⁻⁶	1.83x10 ⁻⁶	1.83x10 ⁻⁶	1.83x10 ⁻⁶
4%Co	1.52x10 ⁻⁶	2.51x10 ⁻⁶	2.82x10 ⁻⁶	2.82x10 ⁻⁶	2.82x10 ⁻⁶
4%Cu	3.24x10 ⁻⁶	4.88x10 ⁻⁶	6.36x10 ⁻⁶	6.36x10 ⁻⁶	6.36x10 ⁻⁶
4%Fe	2.40x10 ⁻⁶	3.50x10 ⁻⁶	4.00x10 ⁻⁶	4.00x10 ⁻⁶	4.00x10 ⁻⁶
4%Mg	5.86x10 ⁻⁷	9.70x10 ⁻⁷	1.09x10 ⁻⁶	1.09x10 ⁻⁶	1.09x10 ⁻⁶
4%Mn	1.56x10 ⁻⁶	2.59x10 ⁻⁶	2.91x10 ⁻⁶	2.91x10 ⁻⁶	2.91x10 ⁻⁶
4%Ni	1.15x10 ⁻⁶	1.95x10 ⁻⁶	2.35x10 ⁻⁶	2.35x10 ⁻⁶	2.35x10 ⁻⁶
4%Pb	1.70x10 ⁻⁶	2.57x10 ⁻⁶	3.32x10 ⁻⁶	3.32x10 ⁻⁶	3.32x10 ⁻⁶
4%V	3.18x10 ⁻⁶	4.83x10 ⁻⁶	6.24x10 ⁻⁶	6.24x10 ⁻⁶	6.24x10 ⁻⁶
4%Cu+4%V	6.82x10 ⁻⁶	1.25x10 ⁻⁵	1.37x10 ⁻⁵	1.37x10 ⁻⁵	1.37x10 ⁻⁵
4%Cu+4%Fe	6.39x10 ⁻⁶	1.09x10 ⁻⁵	1.27x10 ⁻⁵	1.27x10 ⁻⁵	1.27x10 ⁻⁵
4%Fe+4%V	5.89x10 ⁻⁶	9.46x10 ⁻⁶	1.09x10 ⁻⁵	1.09x10 ⁻⁵	1.09x10 ⁻⁵
4%Cu+4%Ni	5.11x10 ⁻⁶	8.22x10 ⁻⁶	1.06x10 ⁻⁵	1.06x10 ⁻⁵	1.06x10 ⁻⁵
4%Ni+4%V	4.22x10 ⁻⁶	6.79x10 ⁻⁶	8.84x10 ⁻⁶	8.86x10 ⁻⁶	8.86x10 ⁻⁶

Tabela C.46. – Velocidades iniciais de adsorção de SO₂, para várias concentrações iniciais deste, a 130°C, para vários catalisadores e misturas binárias.

SISTEMAS	Velocidades iniciais de adsorção (s ⁻¹)				
	0.1%SO ₂	0.2%SO ₂	0.3% SO ₂	0.4%SO ₂	0.5%SO ₂
sem catalisador	5.18x10 ⁻⁷	9.72 x10 ⁻⁷	1.10x10 ⁻⁶	1.10x10 ⁻⁶	1.10x10 ⁻⁶
4%Ba	3.86x10 ⁻⁷	7.25x10 ⁻⁷	8.18x10 ⁻⁷	8.18x10 ⁻⁷	8.18x10 ⁻⁷
4%Co	5.41x10 ⁻⁷	1.02x10 ⁻⁶	1.15x10 ⁻⁶	1.15x10 ⁻⁶	1.15x10 ⁻⁶
4%Cu	2.04x10 ⁻⁶	3.18x10 ⁻⁶	3.77x10 ⁻⁶	3.77x10 ⁻⁶	3.77x10 ⁻⁶
4%Fe	6.54x10 ⁻⁷	1.15x10 ⁻⁶	1.40x10 ⁻⁶	1.40x10 ⁻⁶	1.40x10 ⁻⁶
4%Mg	3.41x10 ⁻⁷	6.39x10 ⁻⁷	7.21x10 ⁻⁷	7.21x10 ⁻⁷	7.21x10 ⁻⁷
4%Mn	5.89x10 ⁻⁷	1.10x10 ⁻⁶	1.25x10 ⁻⁶	1.25x10 ⁻⁶	1.25x10 ⁻⁶
4%Ni	5.06x10 ⁻⁷	7.79x10 ⁻⁷	9.30x10 ⁻⁷	9.30x10 ⁻⁷	9.30x10 ⁻⁷
4%Pb	6.61x10 ⁻⁷	1.17x10 ⁻⁶	1.33x10 ⁻⁶	1.33x10 ⁻⁶	1.35x10 ⁻⁶
4%V	1.85x10 ⁻⁶	3.29x10 ⁻⁶	3.74x10 ⁻⁶	3.74x10 ⁻⁶	3.74x10 ⁻⁶
4%Cu+4%V	3.67x10 ⁻⁶	5.85x10 ⁻⁶	7.16x10 ⁻⁶	7.18x10 ⁻⁶	7.18x10 ⁻⁶
4%Cu+4%Fe	3.56x10 ⁻⁶	5.79x10 ⁻⁶	6.45x10 ⁻⁶	6.45x10 ⁻⁶	6.45x10 ⁻⁶
4%Fe+4%V	2.40x10 ⁻⁶	3.79x10 ⁻⁶	4.42x10 ⁻⁶	4.42x10 ⁻⁶	4.42x10 ⁻⁶
4%Cu+4%Ni	1.92x10 ⁻⁶	3.02x10 ⁻⁶	3.53x10 ⁻⁶	3.53x10 ⁻⁶	3.53x10 ⁻⁶
4%Ni+4%V	1.58x10 ⁻⁶	2.65x10 ⁻⁶	3.30x10 ⁻⁶	3.31x10 ⁻⁶	3.31x10 ⁻⁶

Tabela C.47. – Velocidades iniciais de adsorção de SO₂, para várias concentrações iniciais deste, a 150°C, para vários catalisadores e misturas binárias.

SISTEMAS	Velocidades iniciais de adsorção (s ⁻¹)				
	0.1%SO ₂	0.2%SO ₂	0.3% SO ₂	0.4%SO ₂	0.5%SO ₂
sem catalisador	2.52x10 ⁻⁷	3.78x10 ⁻⁷	4.47x10 ⁻⁷	4.47x10 ⁻⁷	4.47x10 ⁻⁷
4%Ba	1.44x10 ⁻⁷	2.16x10 ⁻⁷	2.56x10 ⁻⁷	2.56x10 ⁻⁷	2.56x10 ⁻⁷
4%Co	1.96x10 ⁻⁷	2.94x10 ⁻⁷	3.48x10 ⁻⁷	3.48x10 ⁻⁷	3.48x10 ⁻⁷
4%Cu	8.33x10 ⁻⁷	1.28x10 ⁻⁶	1.42x10 ⁻⁶	1.42x10 ⁻⁶	1.42x10 ⁻⁶
4%Fe	3.38x10 ⁻⁷	5.59x10 ⁻⁷	6.86x10 ⁻⁷	6.86x10 ⁻⁷	6.86x10 ⁻⁷
4%Mg	1.20x10 ⁻⁷	1.80x10 ⁻⁷	2.13x10 ⁻⁷	2.13x10 ⁻⁷	2.13x10 ⁻⁷
4%Mn	2.53x10 ⁻⁷	3.79x10 ⁻⁷	4.49x10 ⁻⁷	4.49x10 ⁻⁷	4.49x10 ⁻⁷
4%Ni	1.47x10 ⁻⁷	2.37x10 ⁻⁷	2.57x10 ⁻⁷	2.57x10 ⁻⁷	2.57x10 ⁻⁷
4%Pb	3.49x10 ⁻⁷	5.34x10 ⁻⁷	6.40x10 ⁻⁷	6.40x10 ⁻⁷	6.40x10 ⁻⁷
4%V	8.02x10 ⁻⁷	1.23x10 ⁻⁶	1.47x10 ⁻⁶	1.47x10 ⁻⁶	1.47x10 ⁻⁶
4%Cu+4%V	2.11x10 ⁻⁶	3.81x10 ⁻⁶	4.14x10 ⁻⁶	4.14x10 ⁻⁶	4.14x10 ⁻⁶
4%Cu+4%Fe	1.65x10 ⁻⁶	2.80x10 ⁻⁶	3.38x10 ⁻⁶	3.38x10 ⁻⁶	3.38x10 ⁻⁶
4%Fe+4%V	1.54x10 ⁻⁶	2.45x10 ⁻⁶	2.90x10 ⁻⁶	2.90x10 ⁻⁶	2.90x10 ⁻⁶
4%Cu+4%Ni	1.43x10 ⁻⁶	2.33x10 ⁻⁶	2.59x10 ⁻⁶	2.60x10 ⁻⁶	2.60x10 ⁻⁶
4%Ni+4%V	9.76x10 ⁻⁷	1.69x10 ⁻⁶	2.16x10 ⁻⁶	2.16x10 ⁻⁶	2.16x10 ⁻⁶

Tabela C.48. – Ordens de reacção obtidas para a adsorção de SO₂ (concentração inicial entre 1% e 3%), a várias temperaturas, para vários catalisadores e misturas binárias.

SISTEMAS	ORDENS DE REACÇÃO				
	20°C	50°C	100°C	130°C	150°C
sem catalisador	0.6	0.7	0.6	0.7	0.5
4%Ba	0.6	0.7	0.6	0.7	0.5
4%Co	0.6	0.7	0.6	0.7	0.5
4%Cu	0.9	0.7	0.6	0.6	0.5
4%Fe	0.7	0.7	0.5	0.7	0.7
4%Mg	0.6	0.7	0.6	0.7	0.5
4%Mn	0.6	0.7	0.6	0.7	0.5
4%Ni	0.7	0.7	0.7	0.6	0.5
4%Pb	0.8	0.7	0.6	0.7	0.6
4%V	0.8	0.7	0.6	0.7	0.6
4%Cu+4%V	0.7	0.5	0.7	0.6	0.6
4%Cu+4%Fe	0.7	0.6	0.6	0.6	0.7
4%Fe+4%V	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
4%Cu+4%Ni	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6
4%Ni+4%V	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7

ANEXO D

Curvas de TGA referentes à reacção C-NO (Capítulo 4)

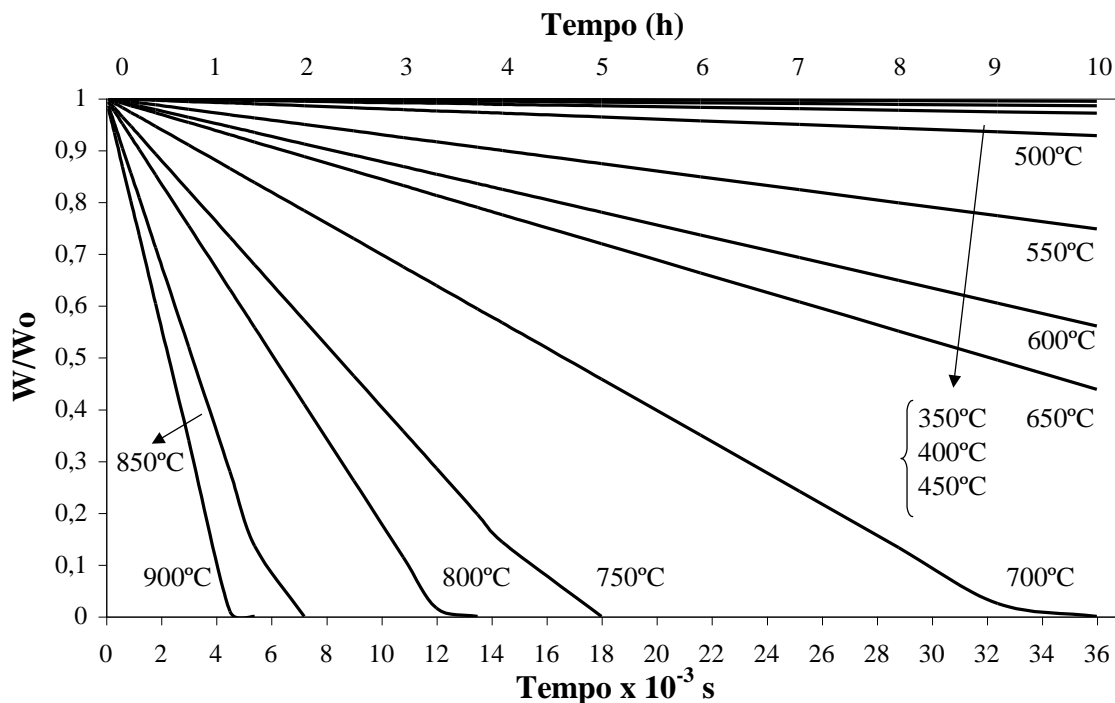


Figura D.1. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Ba, usando a mistura Argon+0.5%NO.

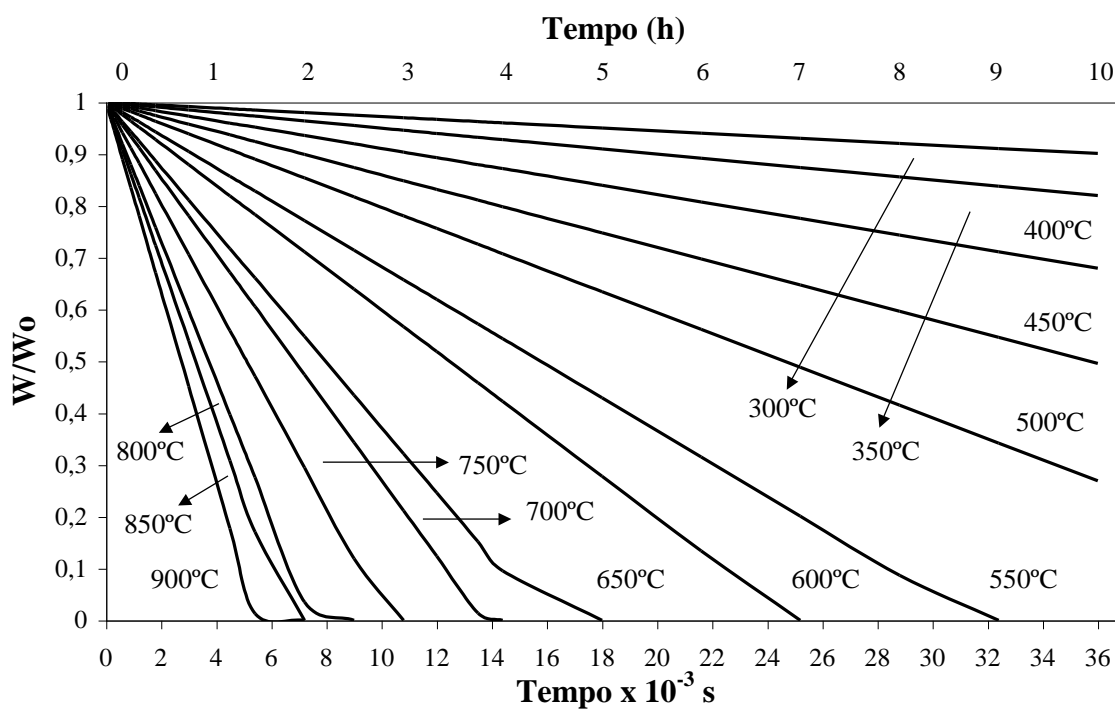


Figura D.2. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Cu, usando a mistura Argon+0.5%NO.

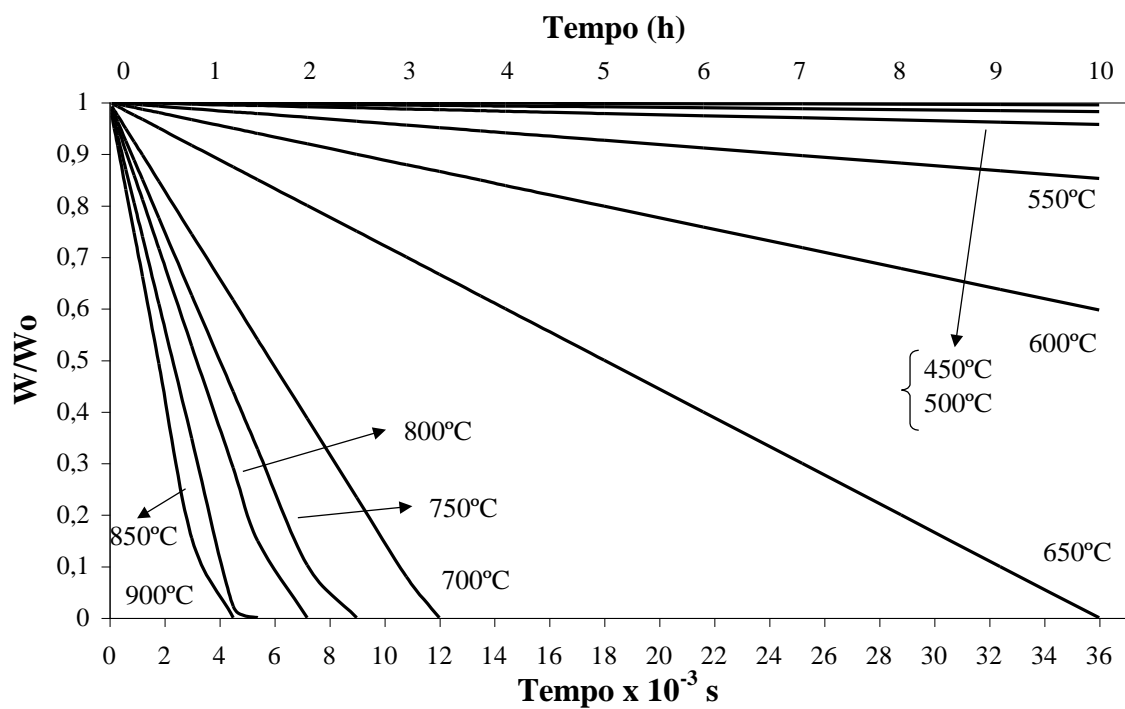


Figura D.3. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Fe, usando a mistura Argon+0.5%NO.

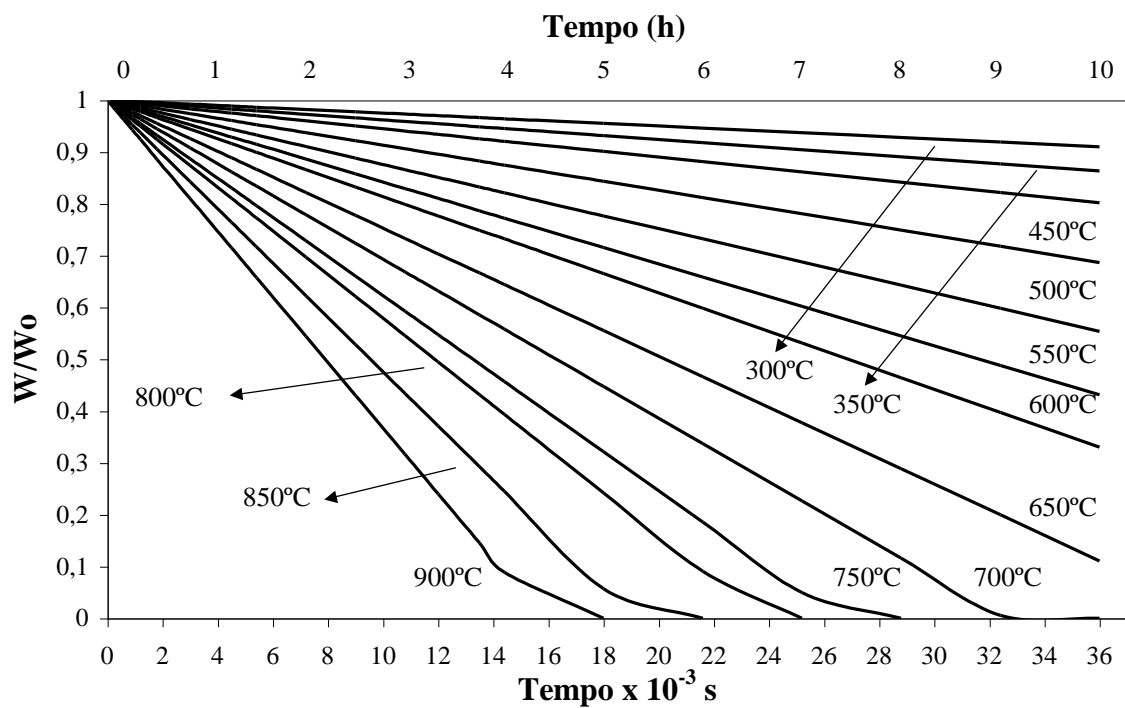


Figura D.4. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Mg, usando a mistura Argon+0.5%NO.

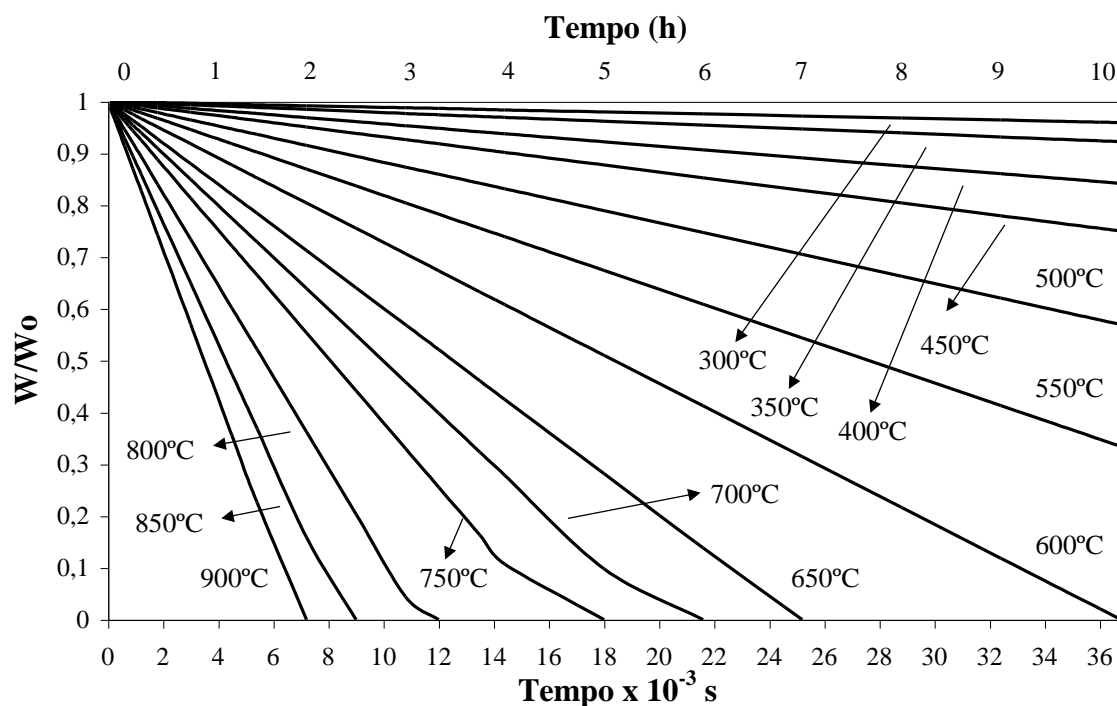


Figura D.5. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% Mn, usando a mistura Argon+0.5% NO.

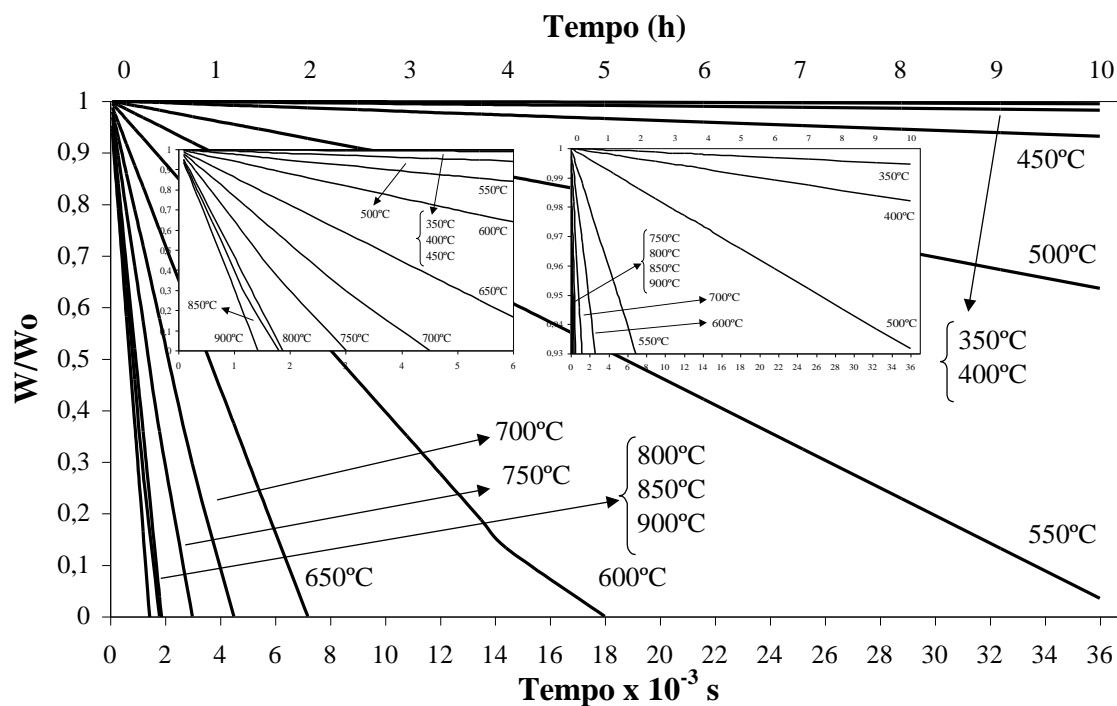


Figura D.6. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% Ni, usando a mistura Argon+0.5% NO.

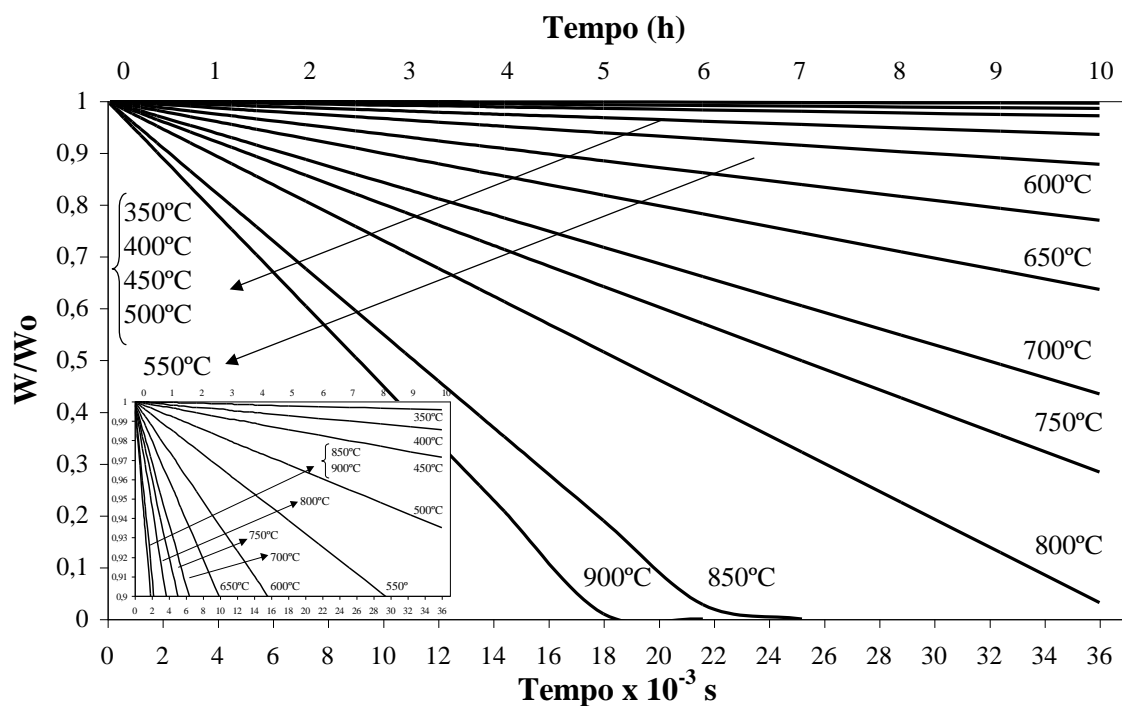


Figura D.7. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%NO.

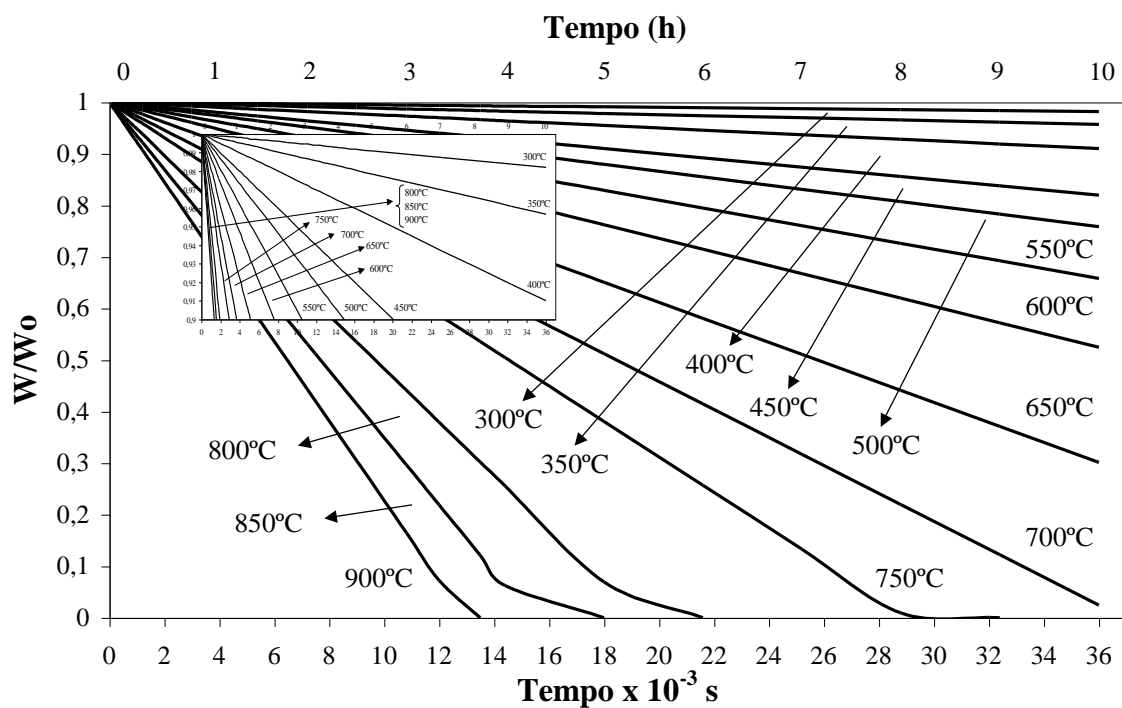


Figura D.8. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% V, usando a mistura Argon+0.5%NO.

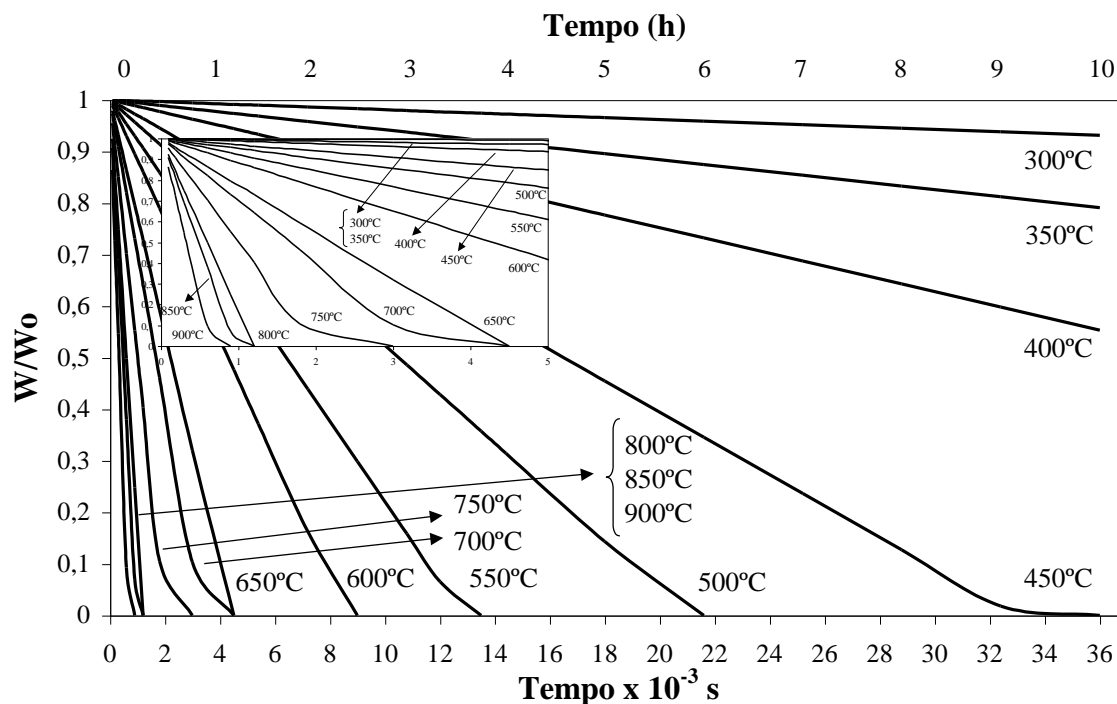


Figura D.9. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Fe+4%V, usando a mistura Argon+0.5%NO.

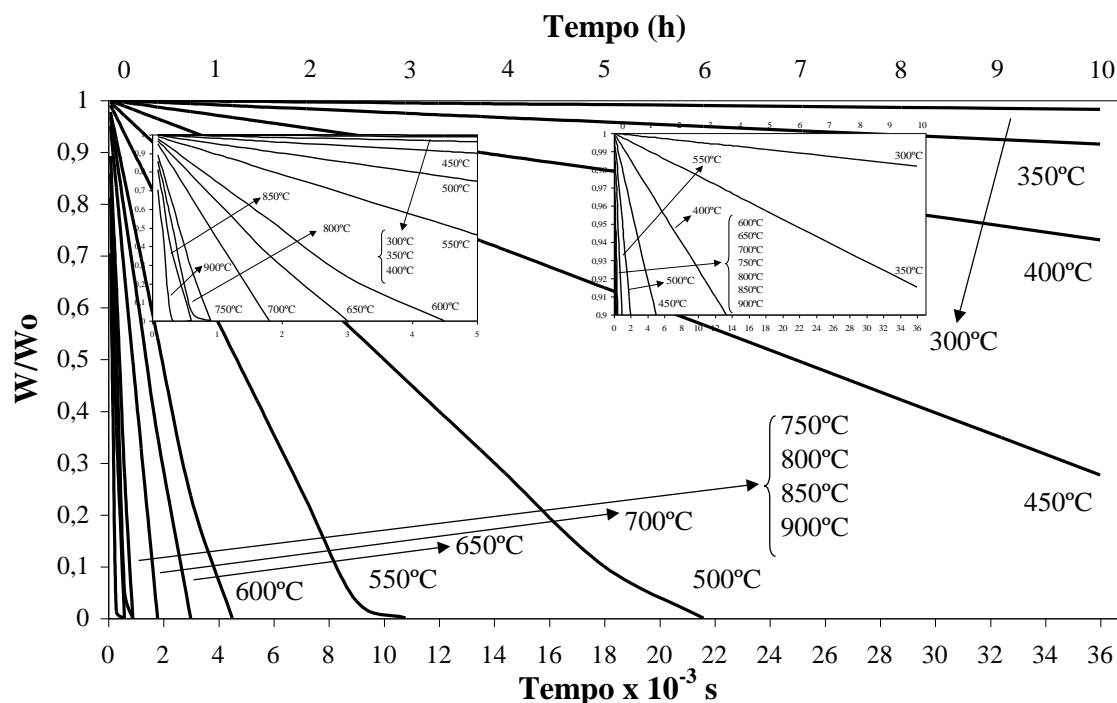


Figura D.10. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%NO.

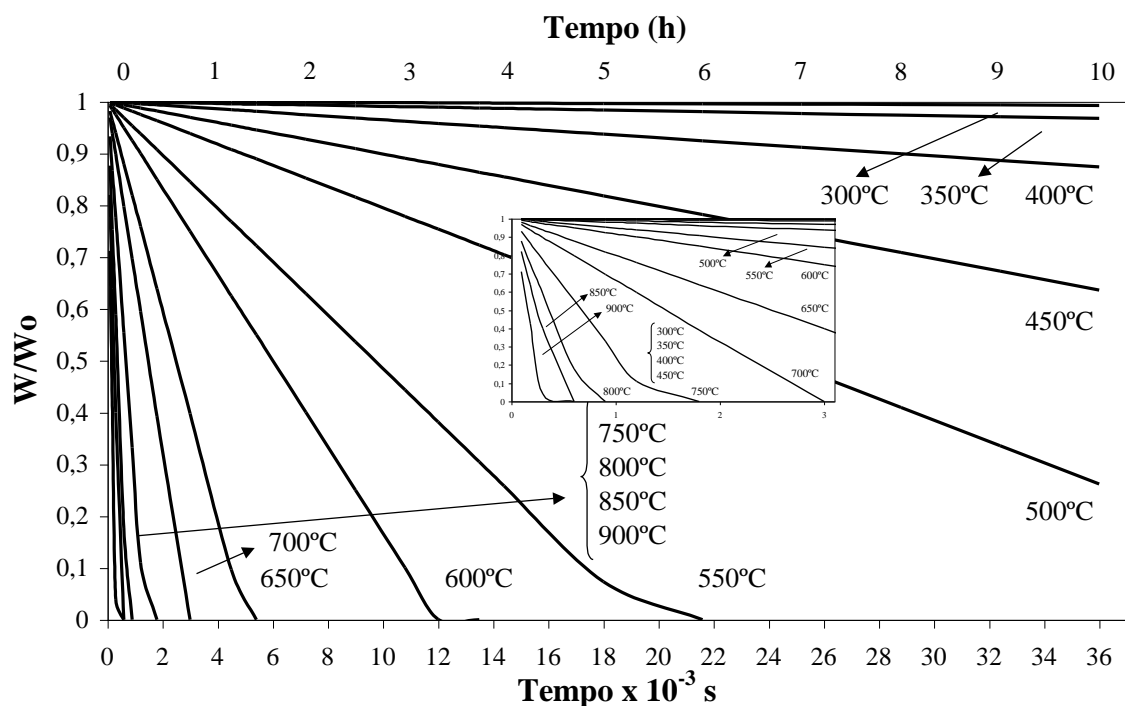


Figura D.11. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Fe+4%Ba, usando a mistura Argon+0.5%NO.

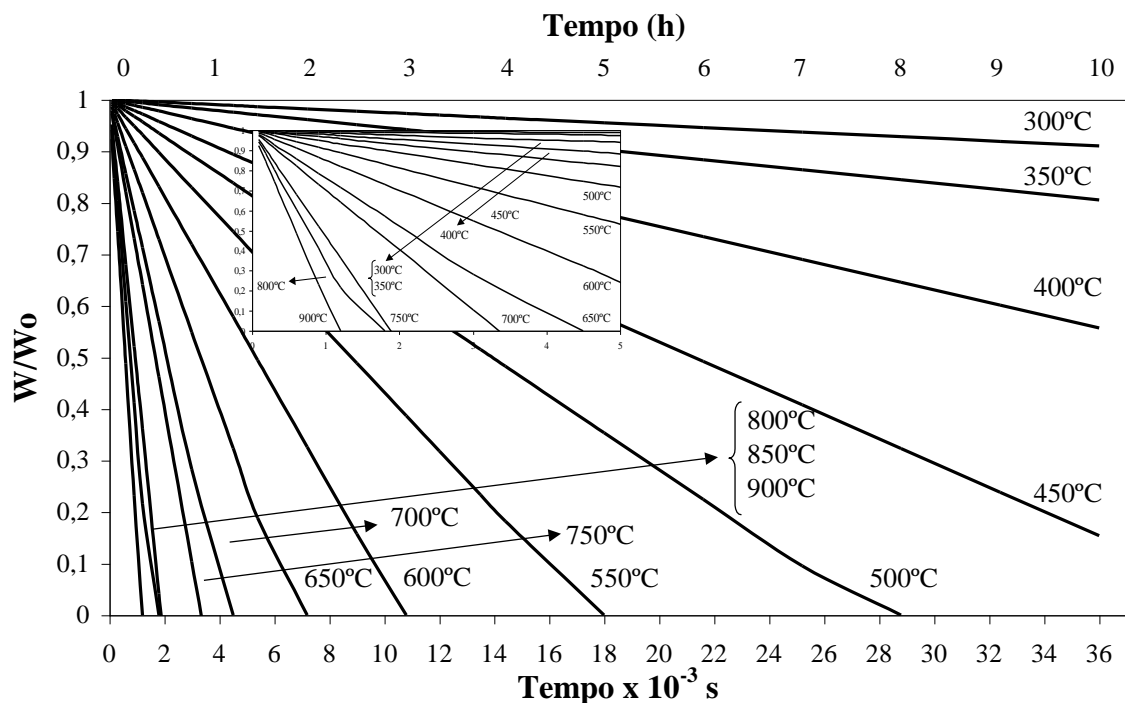


Figura D.12. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Mn, usando a mistura Argon+0.5%NO.

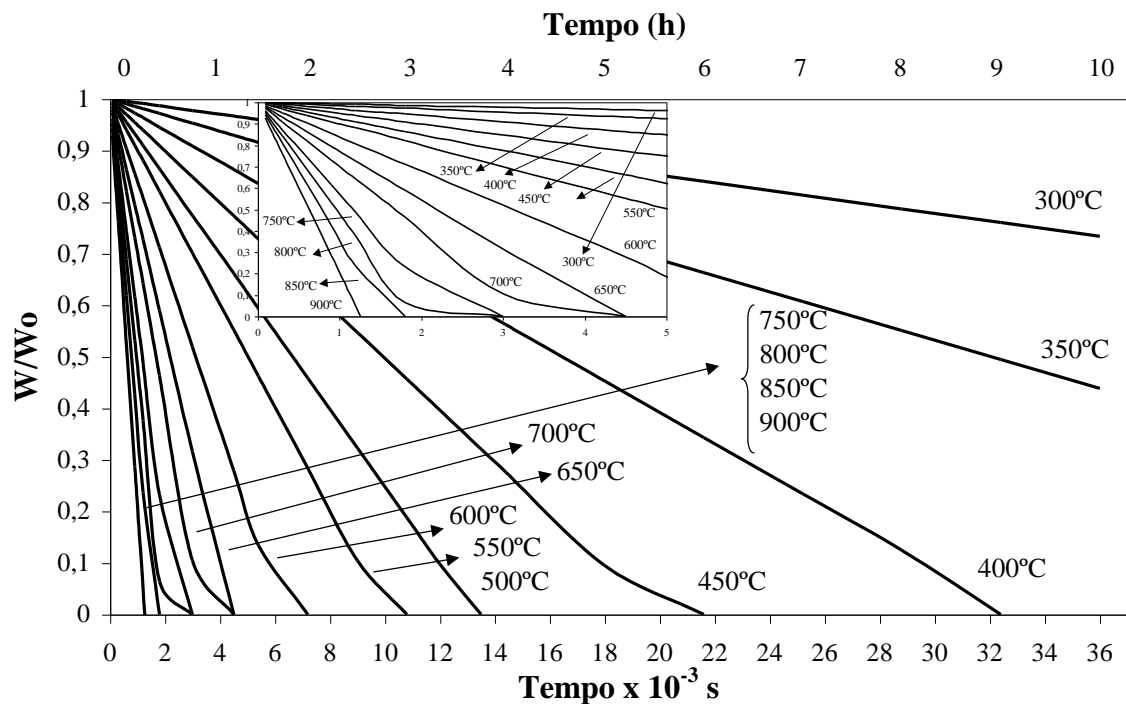


Figura D.13. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4% V+4%Cu, usando a mistura Argon+0.5%NO.

Curvas de TGA referentes à reacção C-N₂O (Capítulo 5)

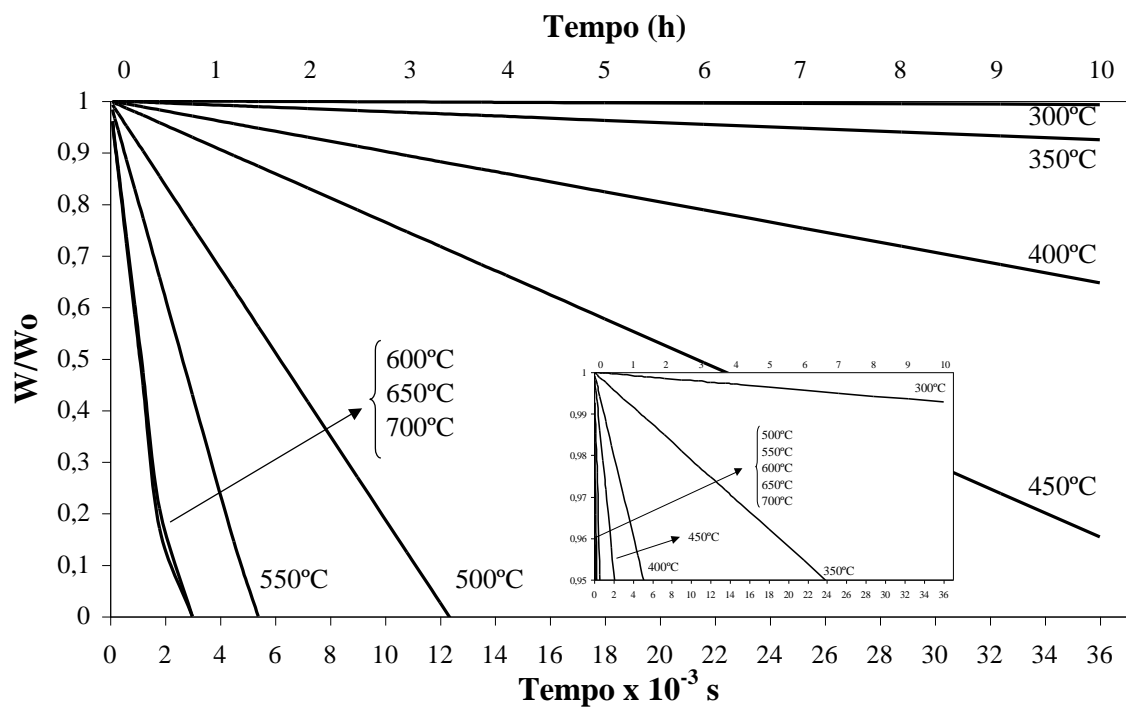


Figura D.14. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Ba, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

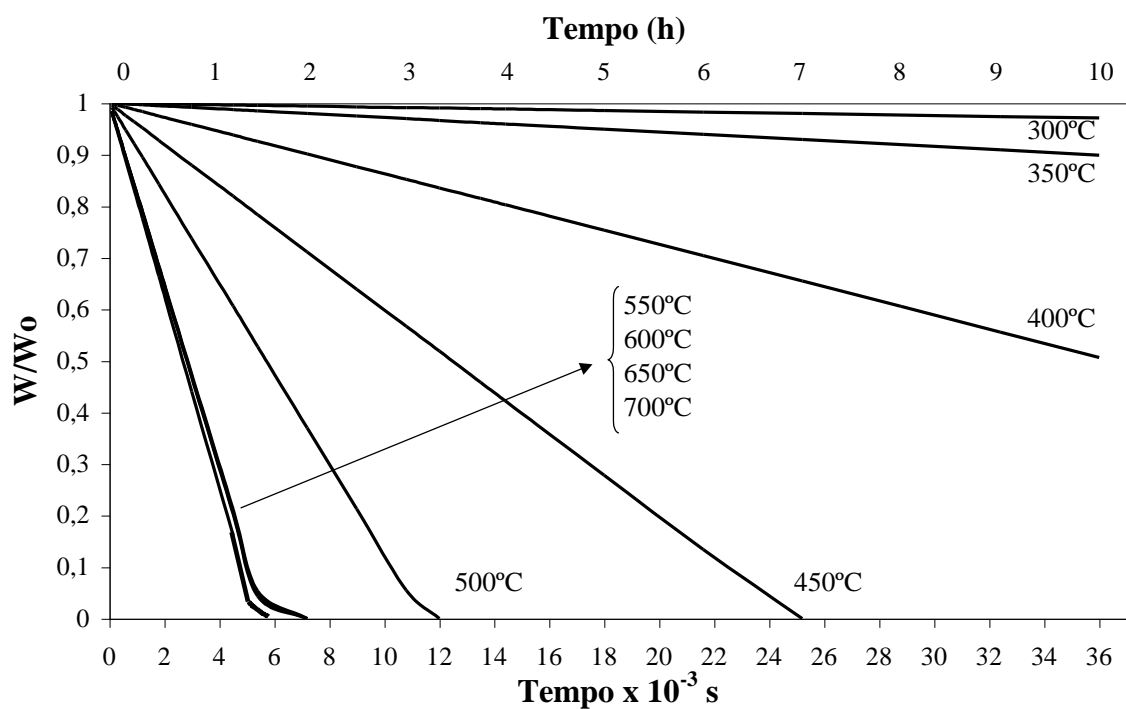


Figura D.15. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% Cu, usando a mistura Argon+0.5% N₂O.

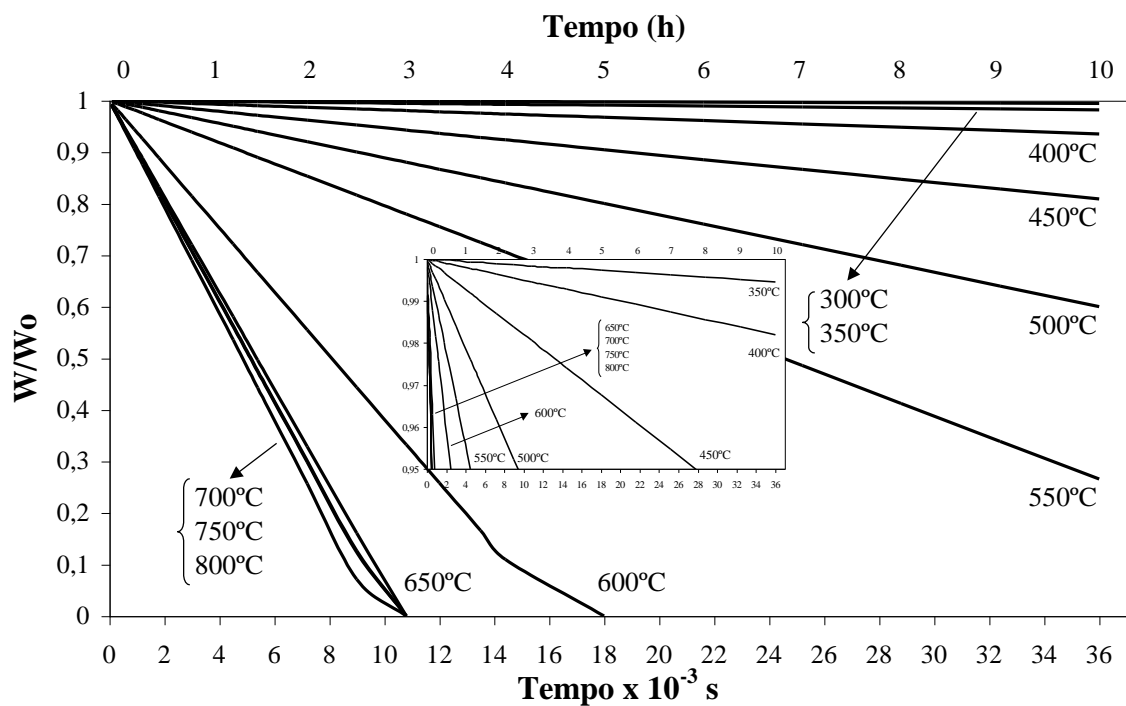


Figura D.16. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% Fe, usando a mistura Argon+0.5% N₂O.

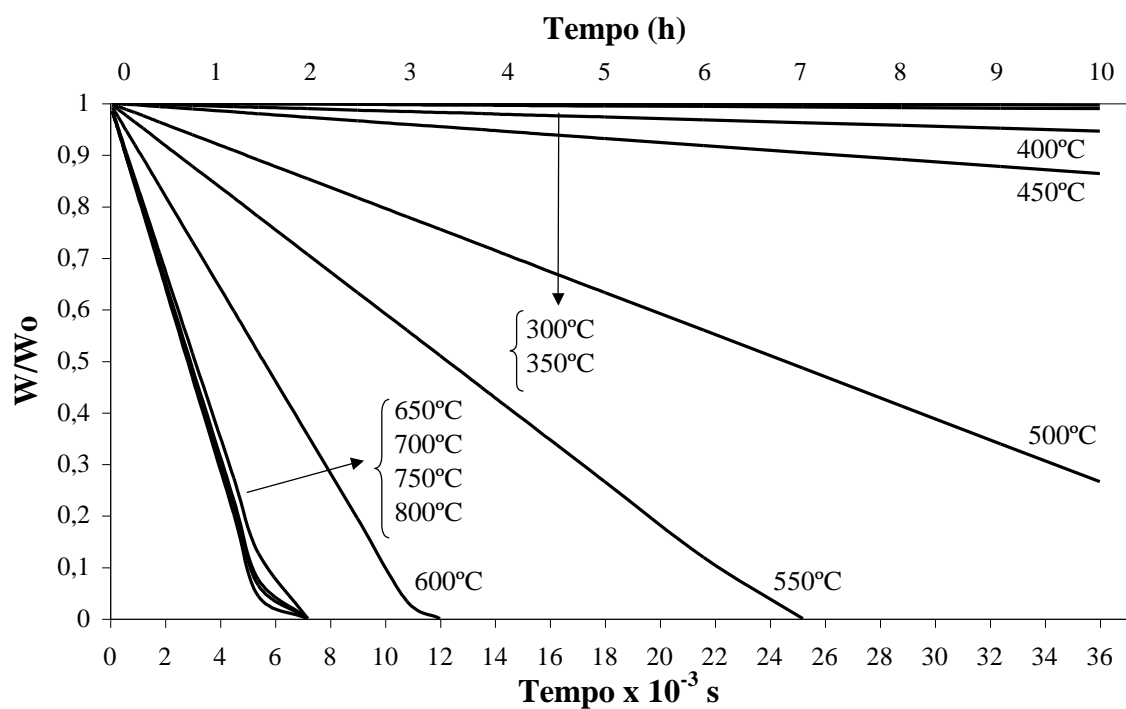


Figura D.17. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Mg, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

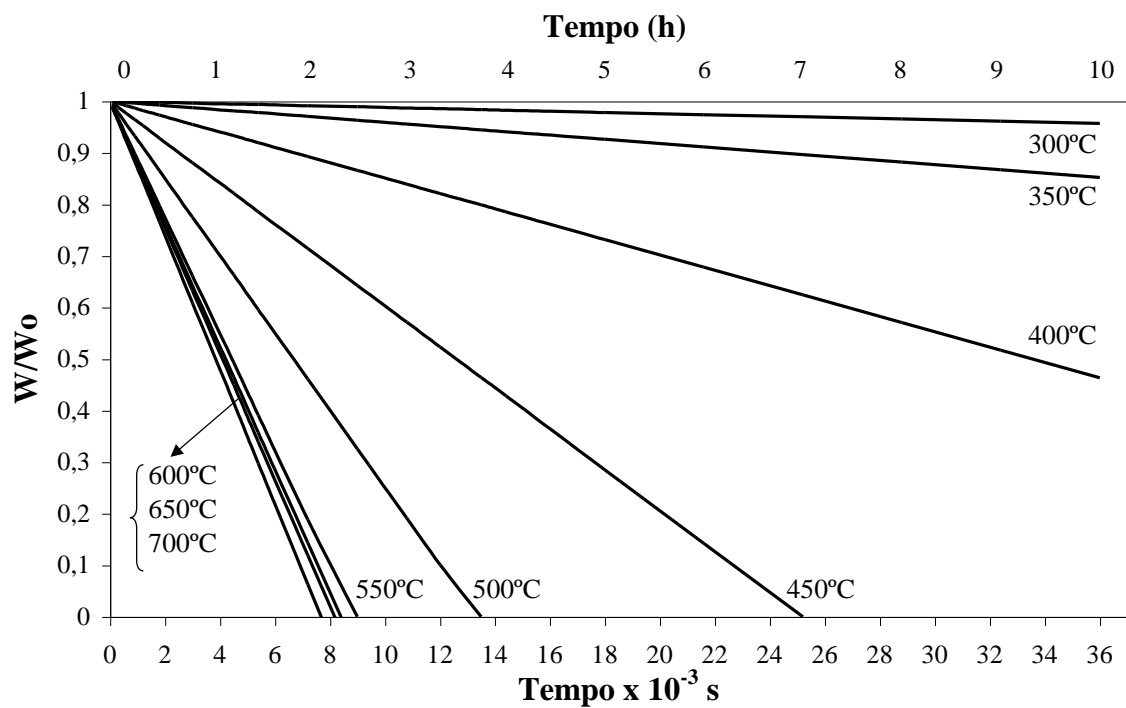


Figura D.18. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Mn, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

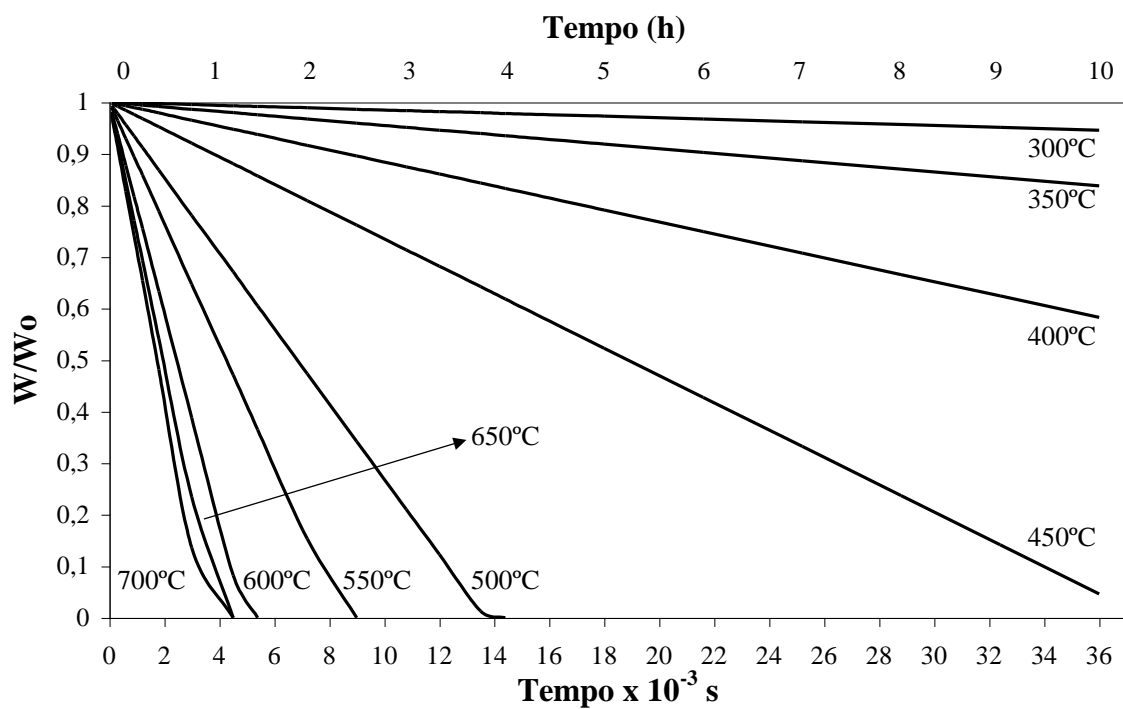


Figura D.19. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Ni, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

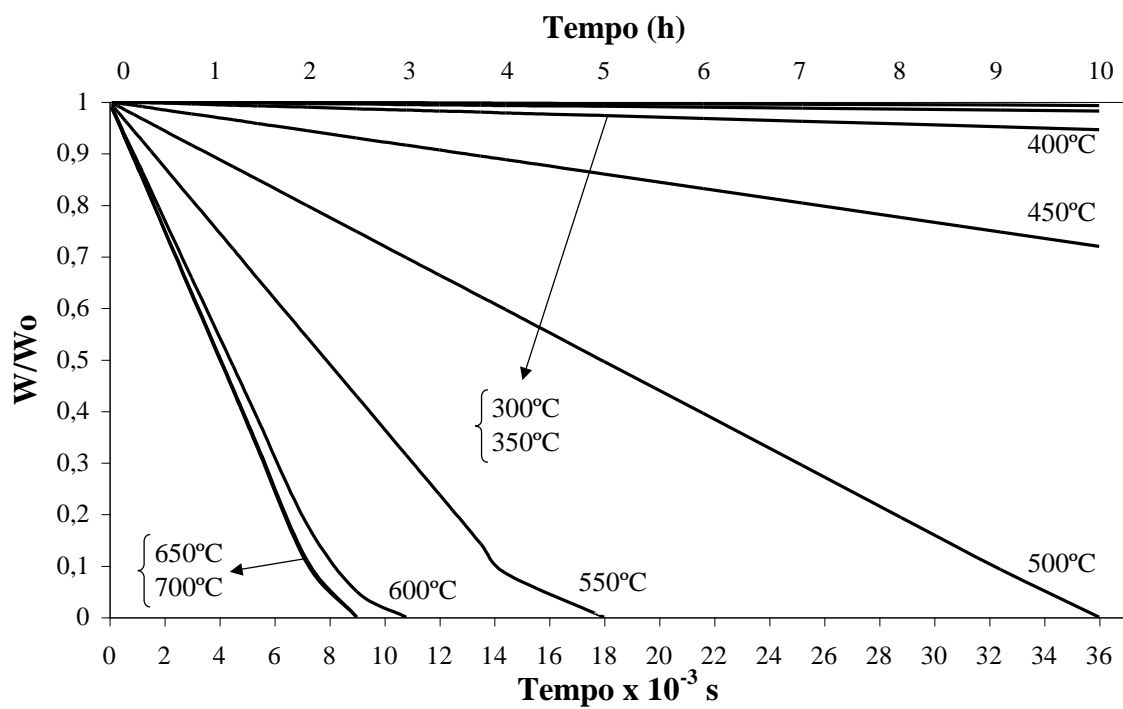


Figura D.20. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

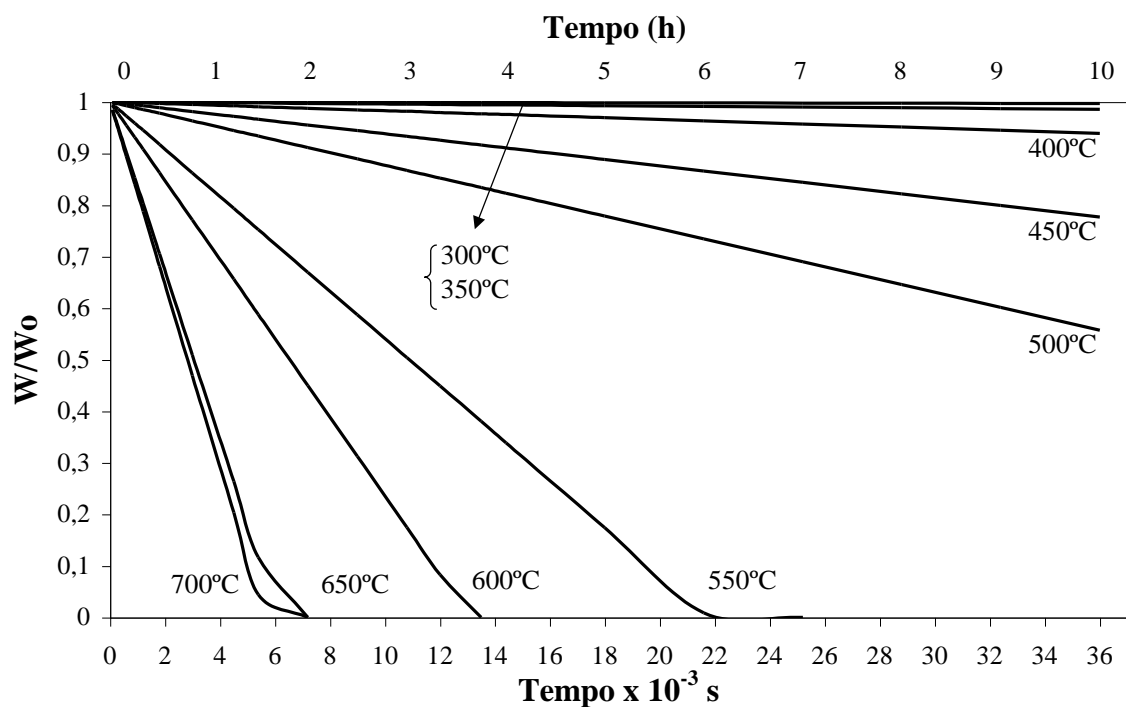


Figura D.21. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% V, usando a mistura Argon+0.5% N₂O.

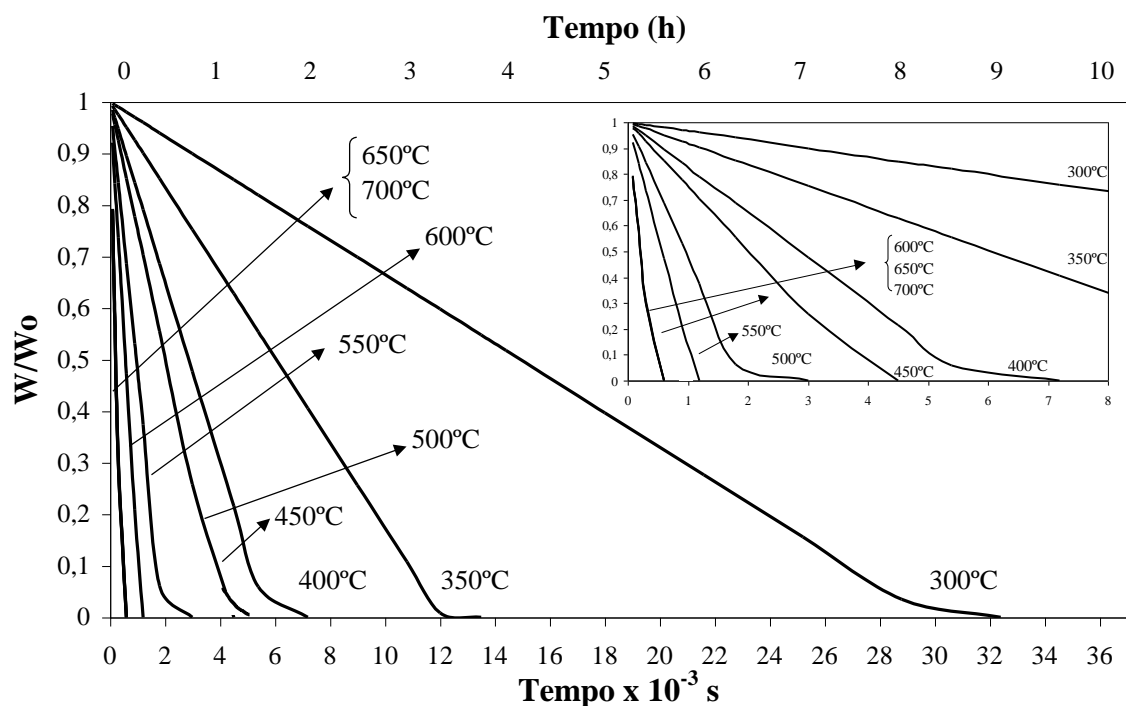


Figura D.22. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4% Ba+4% Mn, usando a mistura Argon+0.5% N₂O.

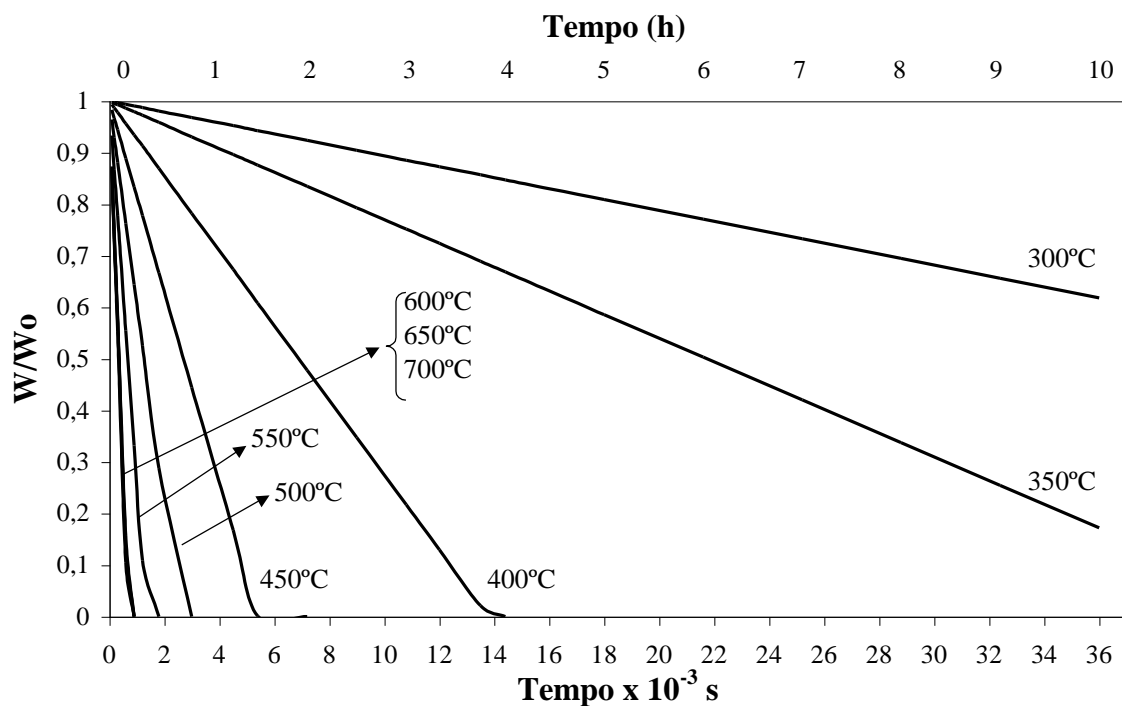


Figura D.23. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Fe, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

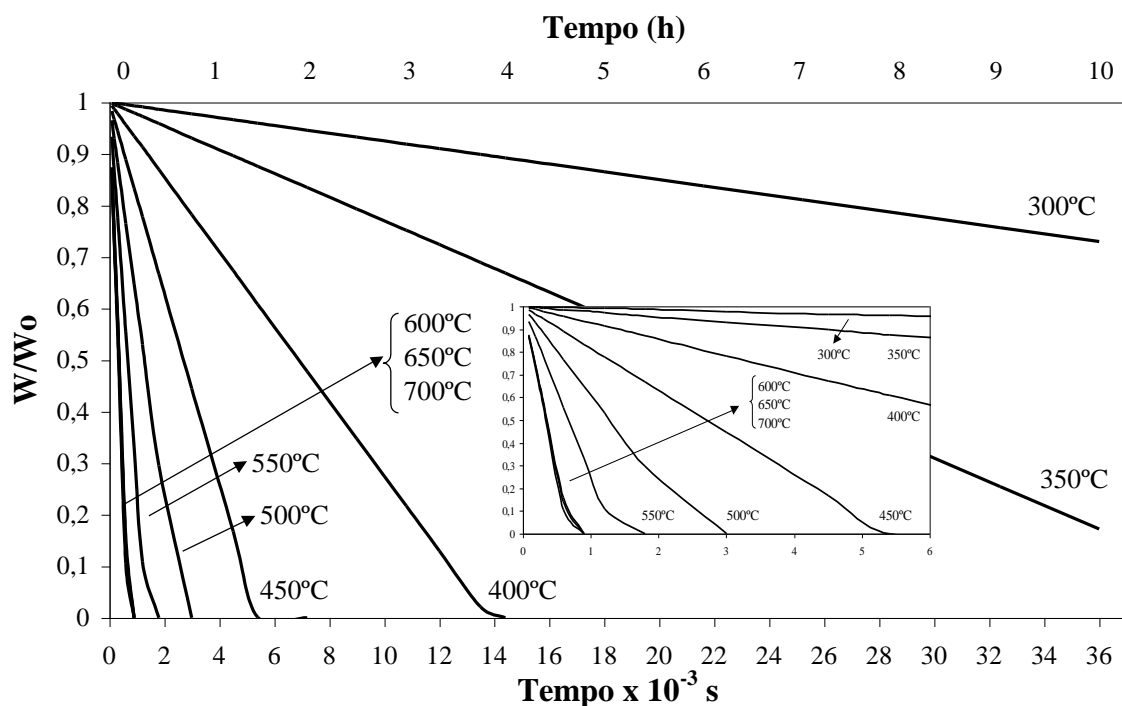


Figura D.24. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Pb, usando a mistura Argon+0.5%N₂O.

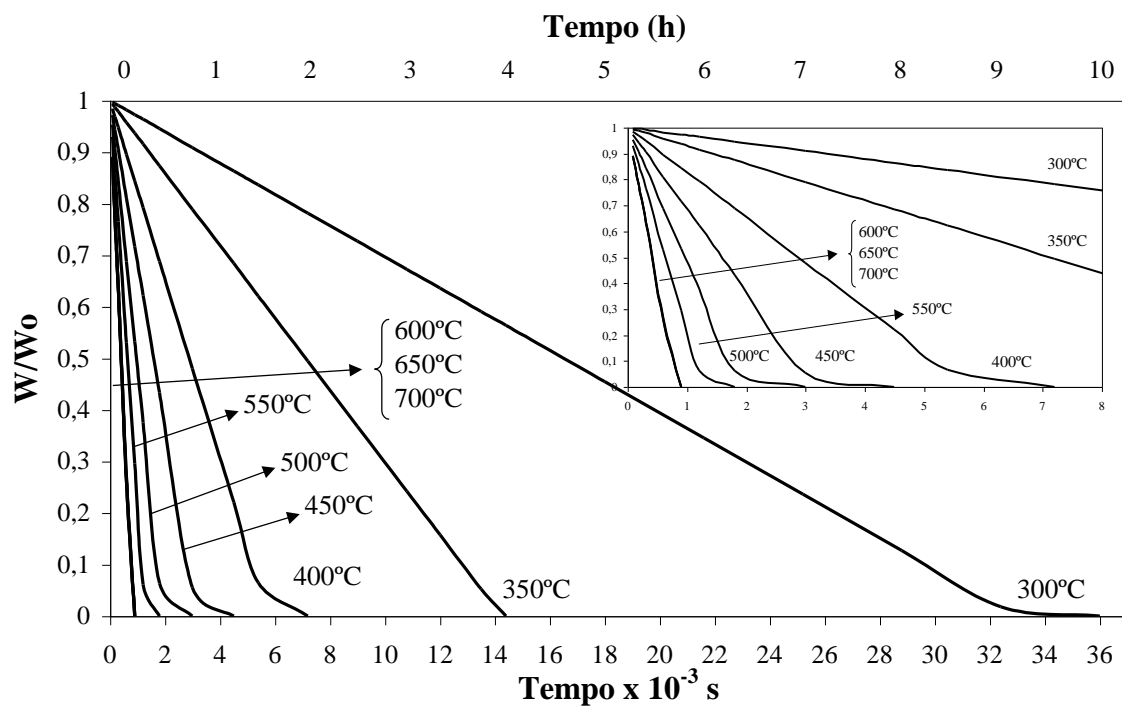


Figura D.25. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4% Co+4% Pb, usando a mistura Argon+0.5% N₂O.

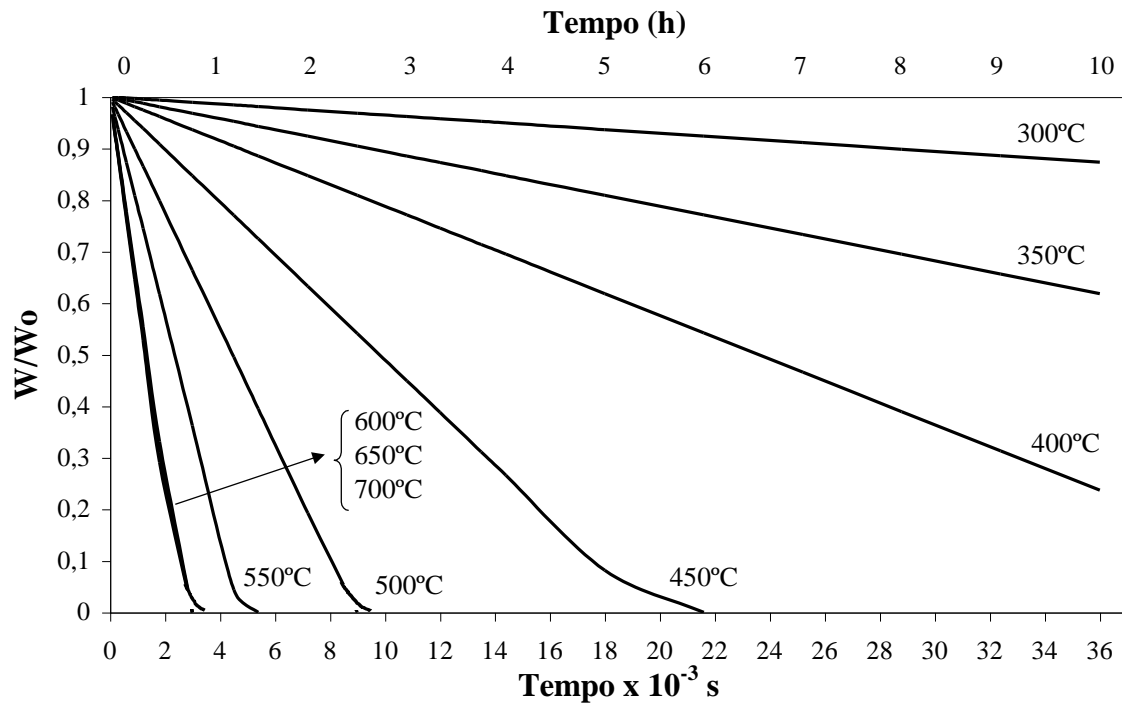


Figura D.26. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4% Pb+4% Fe, usando a mistura Argon+0.5% N₂O.

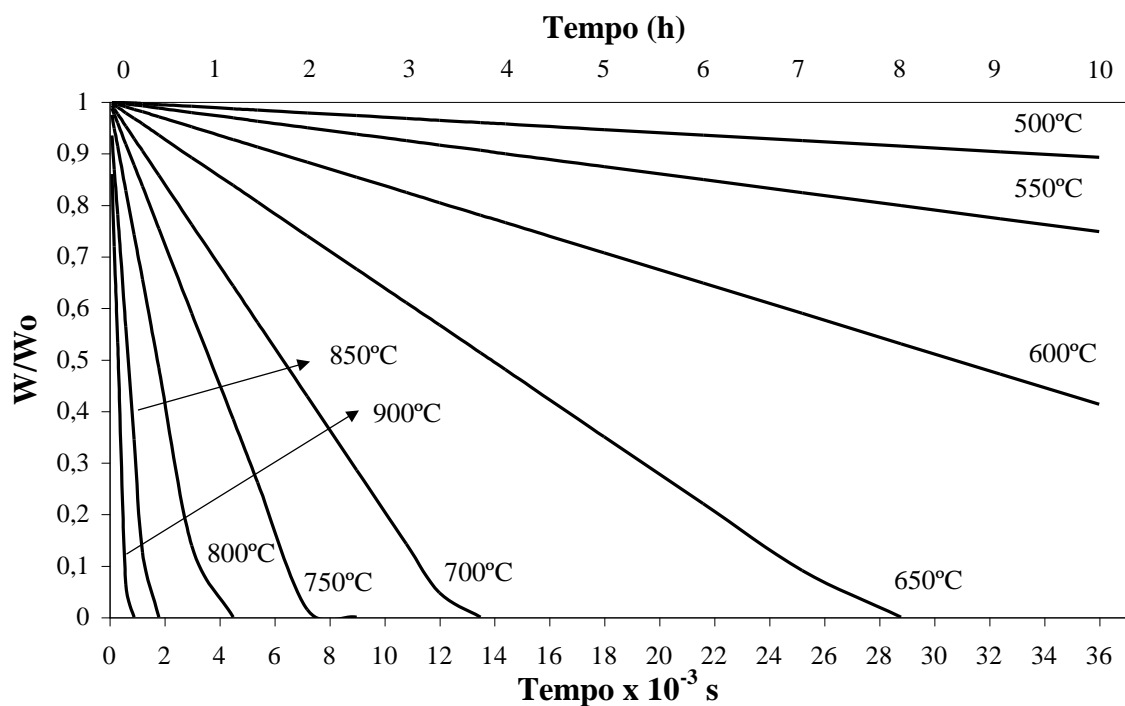
Curvas de TGA referentes à reacção C-CO₂ (Capítulo 6)

Figura D.27. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% Ba, usando CO₂.

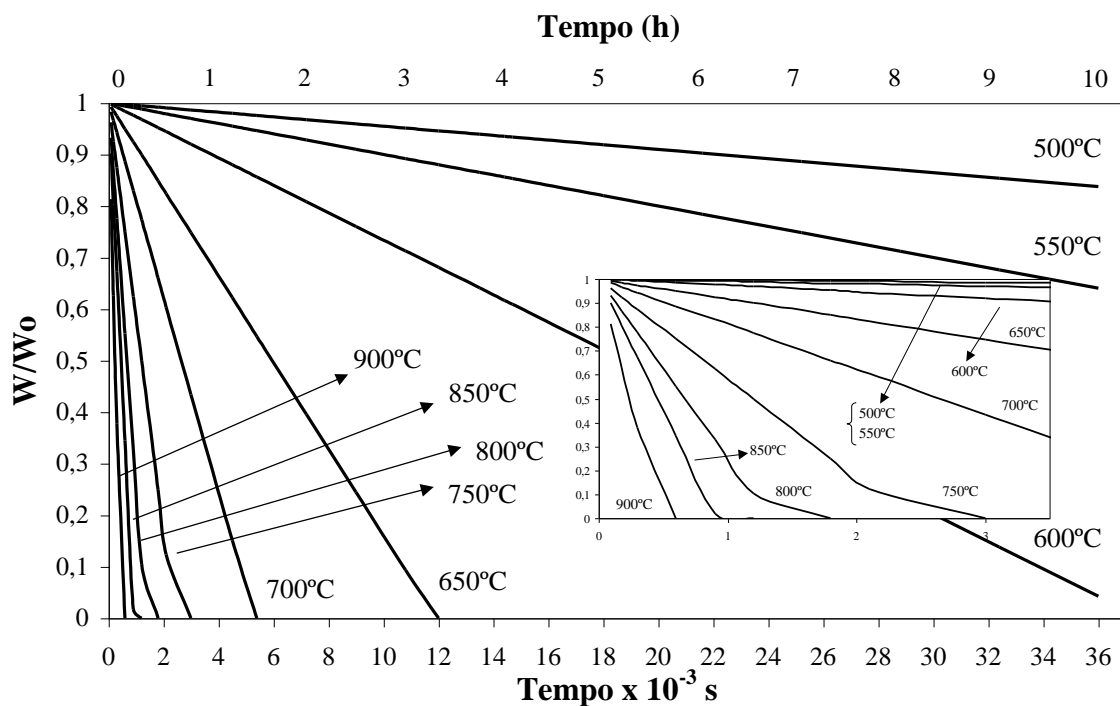


Figura D.28. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% Co, usando CO₂.

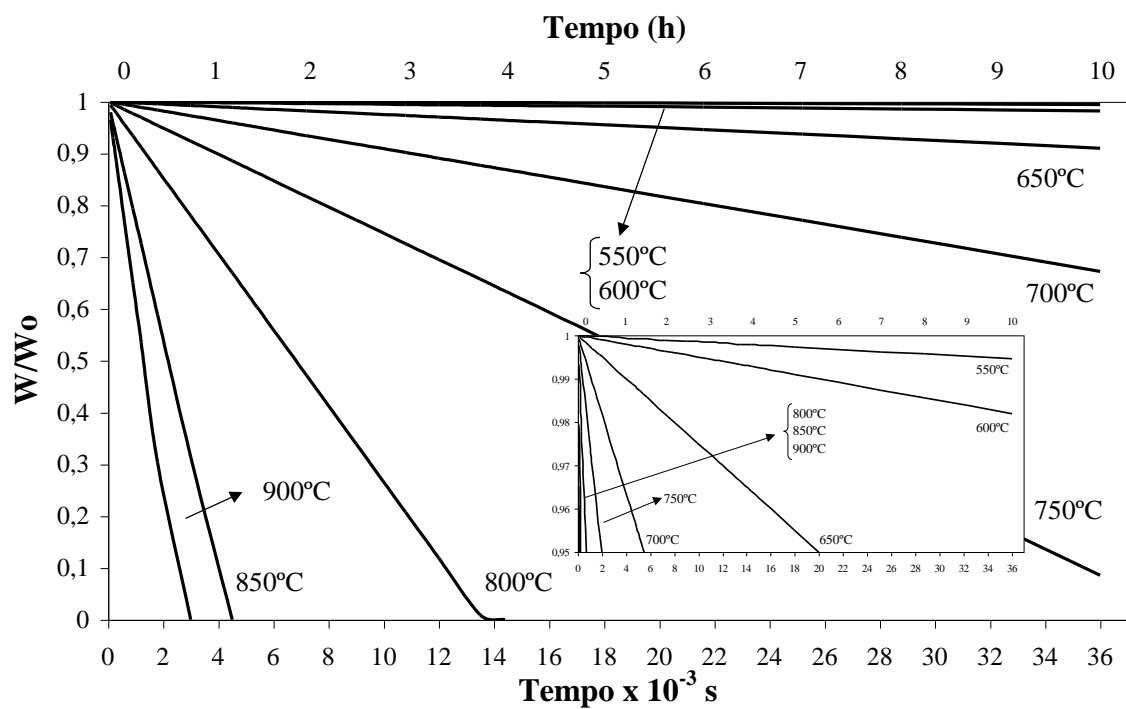


Figura D.29. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% Cu, usando CO₂.

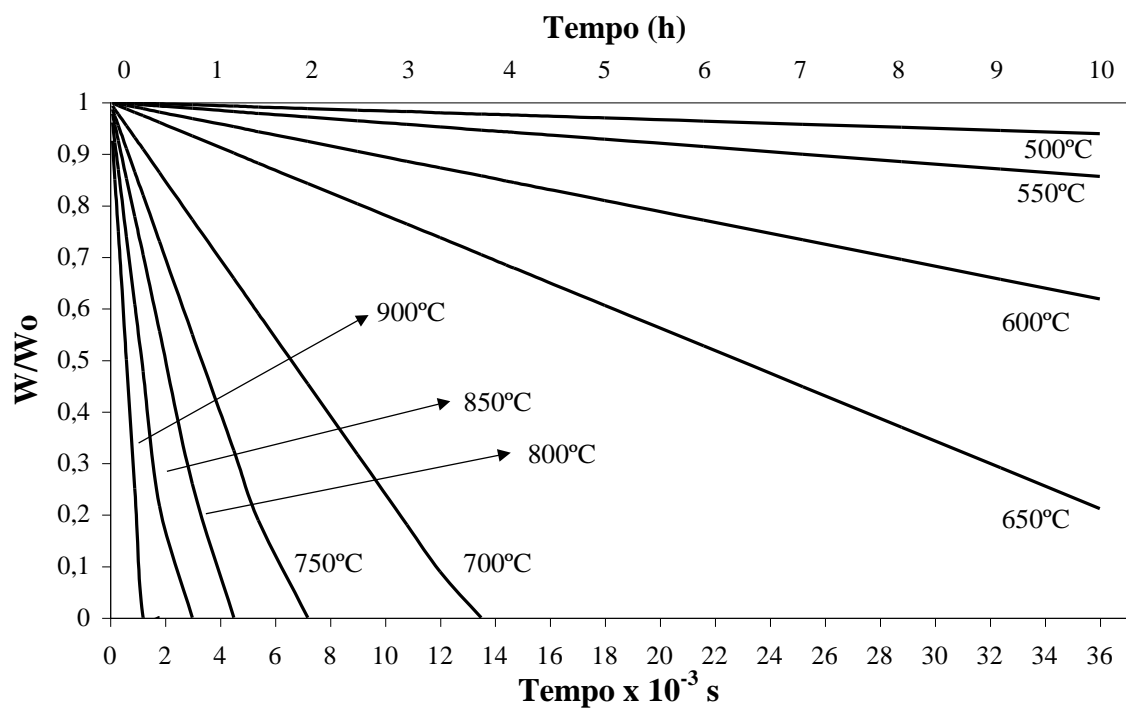


Figura D.30. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4% Fe, usando CO₂.

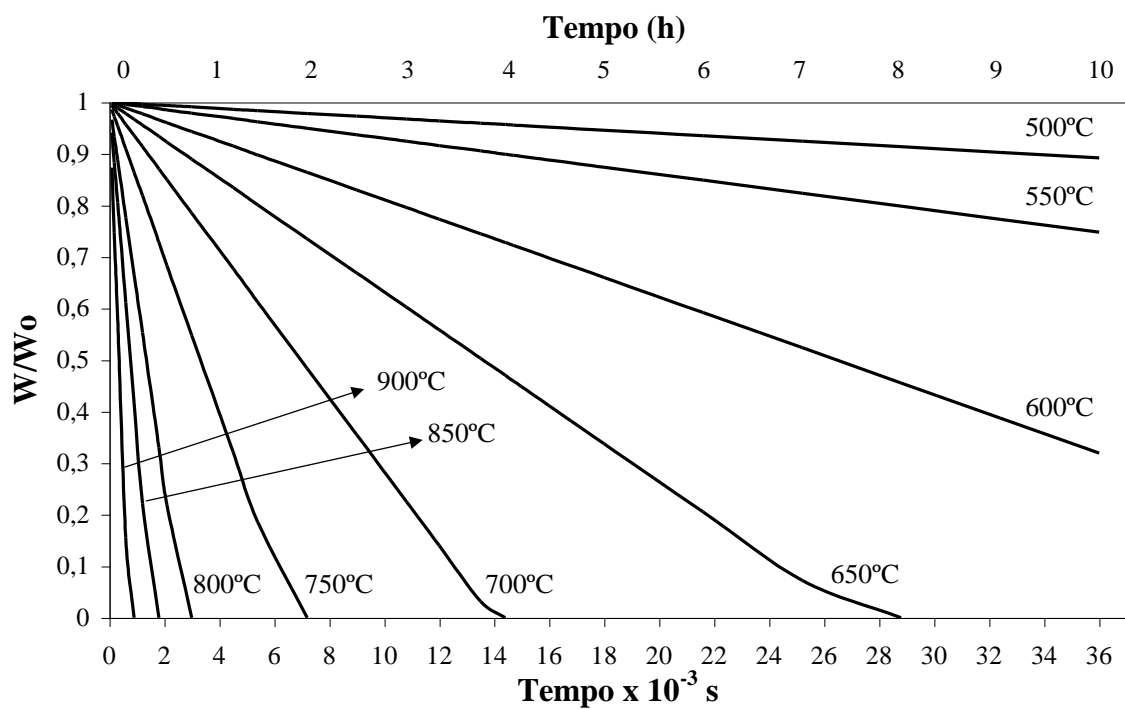


Figura D.31. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Mg, usando CO₂.

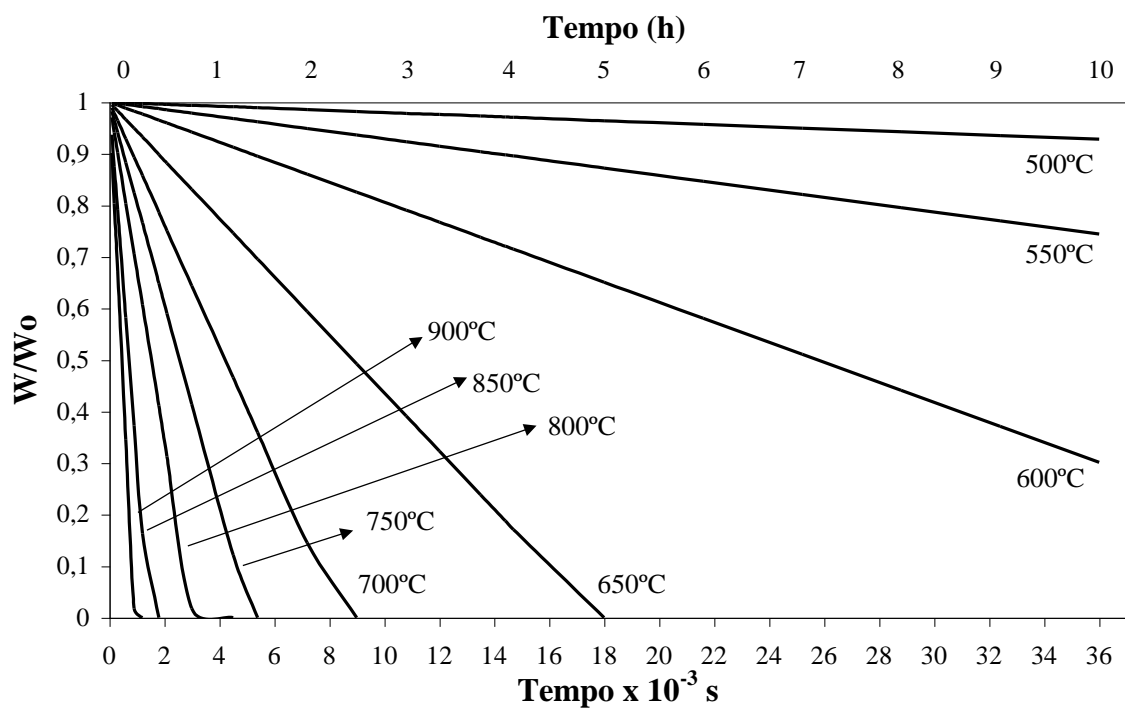


Figura D.32. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Mn, usando CO₂.

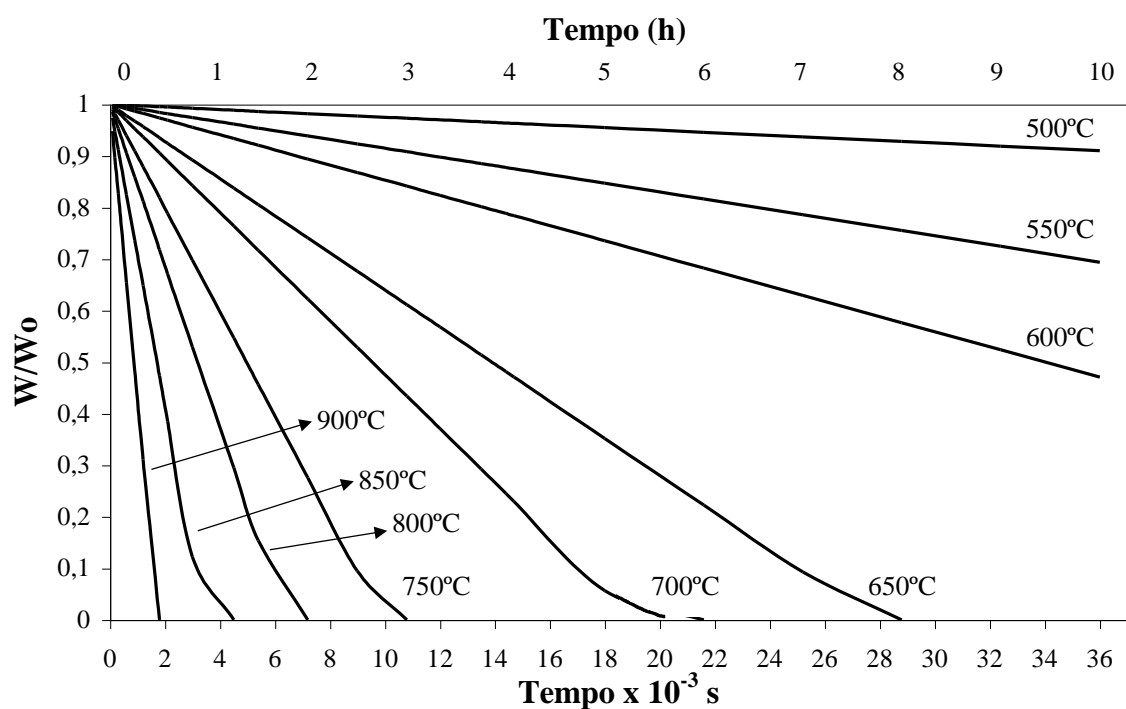


Figura D.33. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%Pb, usando CO₂.

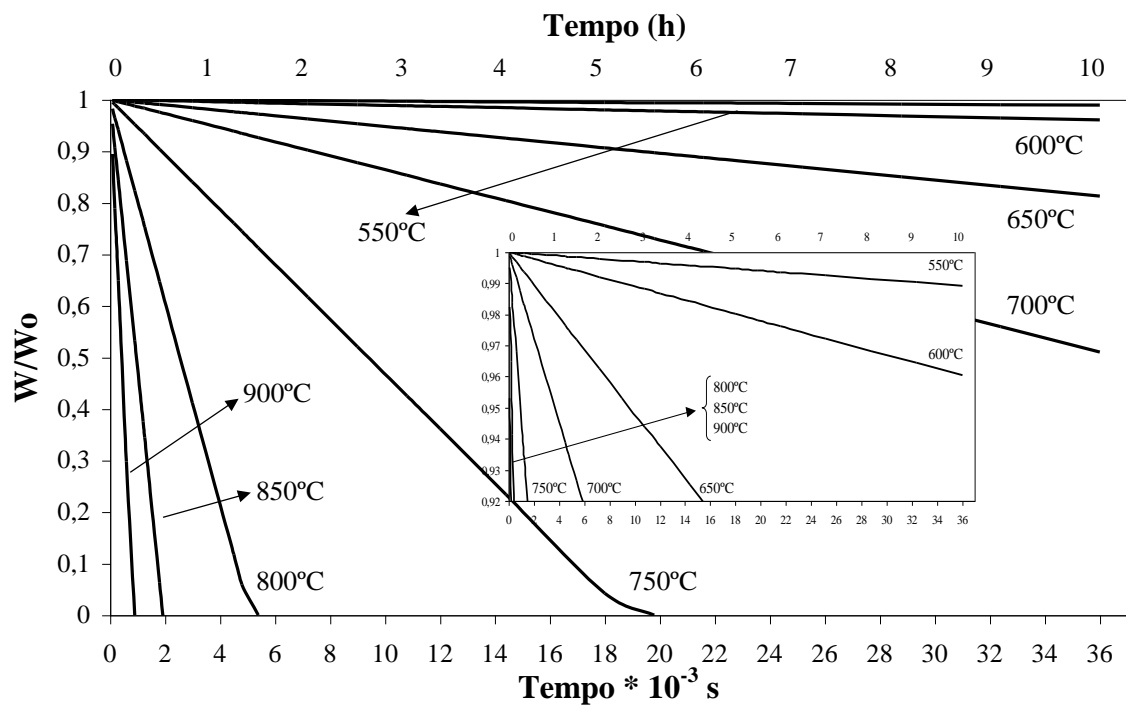


Figura D.34. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com 4%V, usando CO₂.

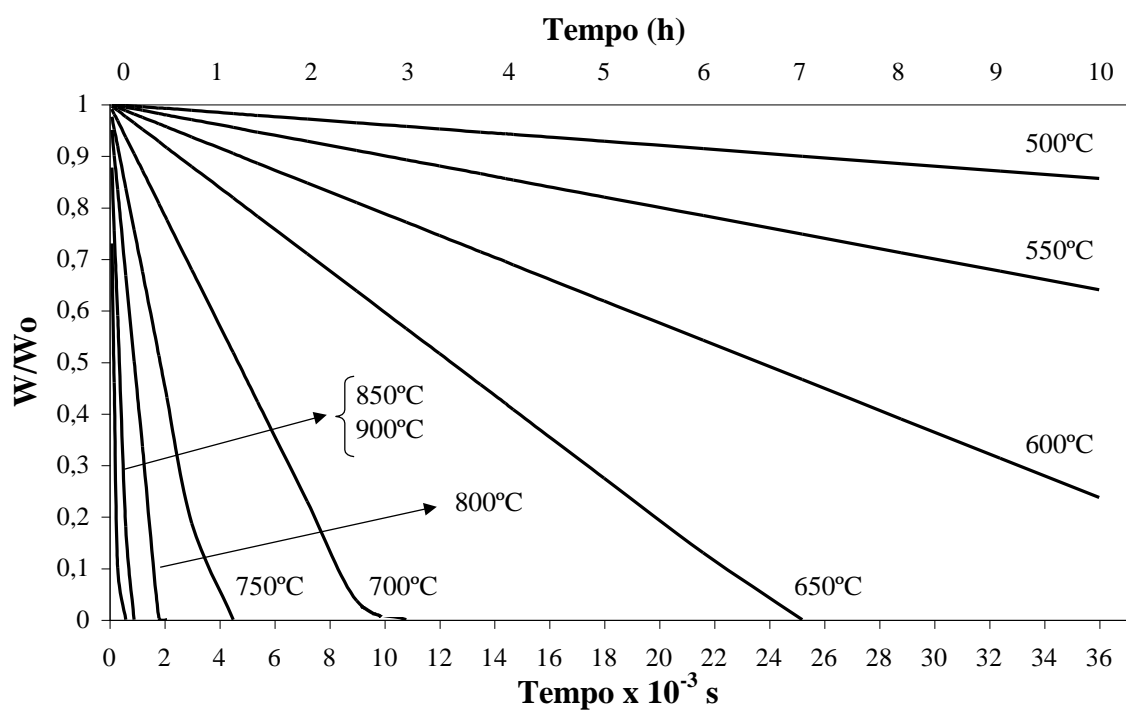


Figura D.35. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Cu+4%V, usando CO₂.

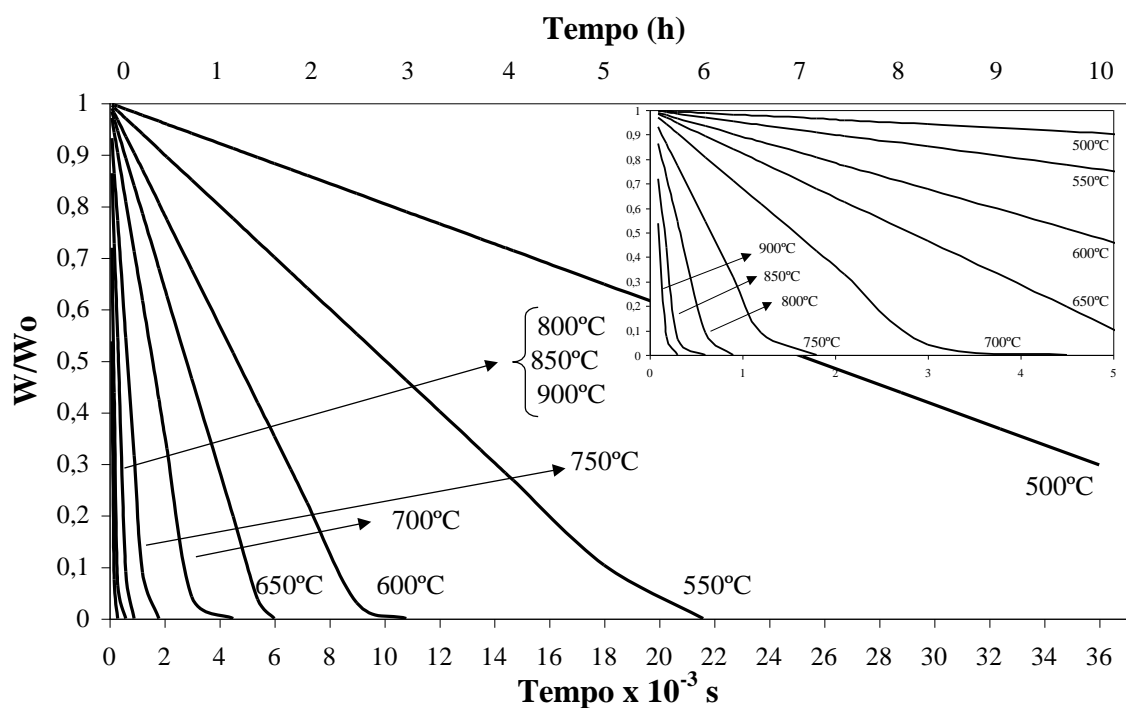


Figura D.36. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Mg+4%V, usando CO₂.

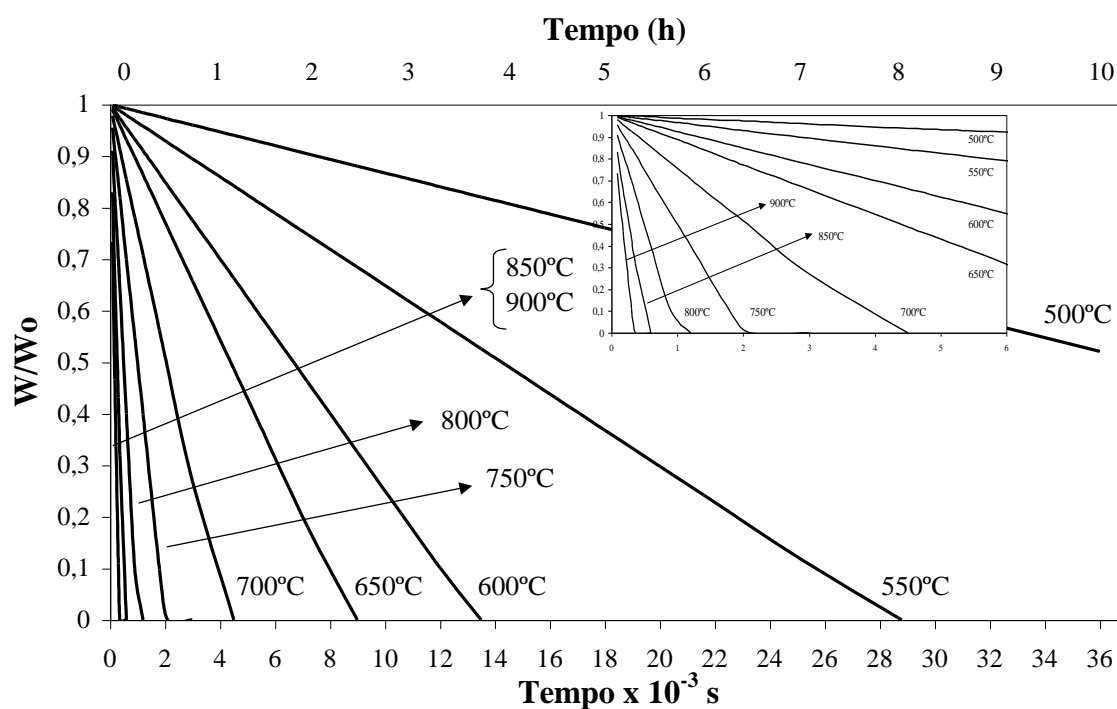


Figura D.37. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Fe+4%V, usando CO_2 .

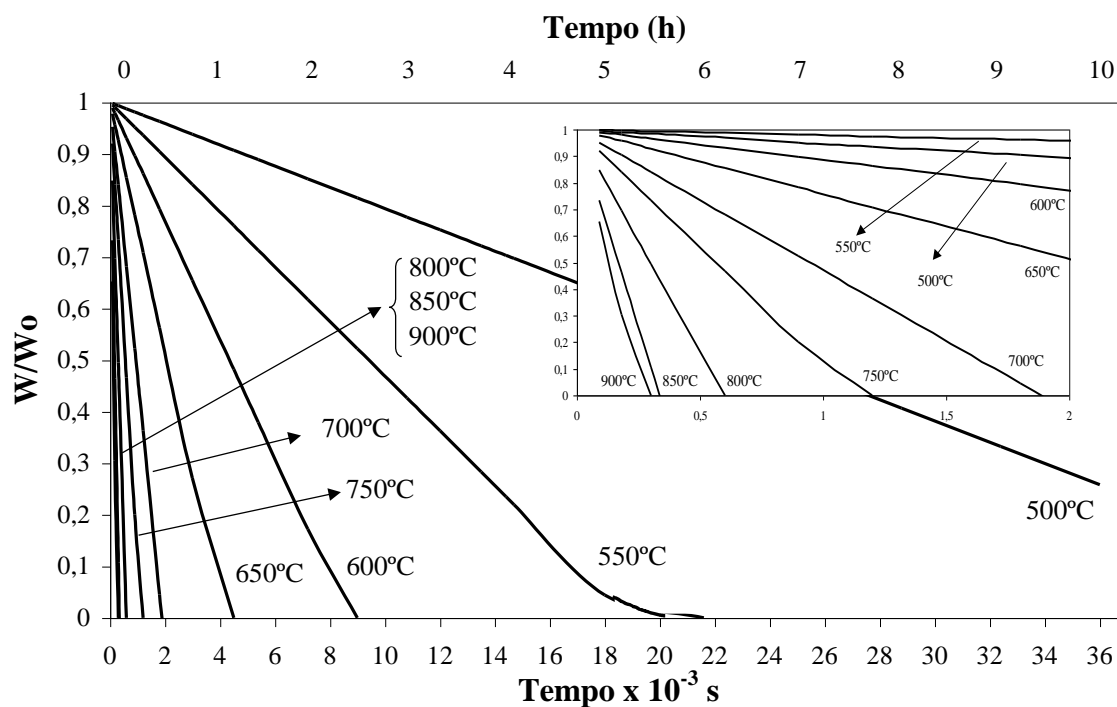


Figura D.38. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%Fe, usando CO_2 .

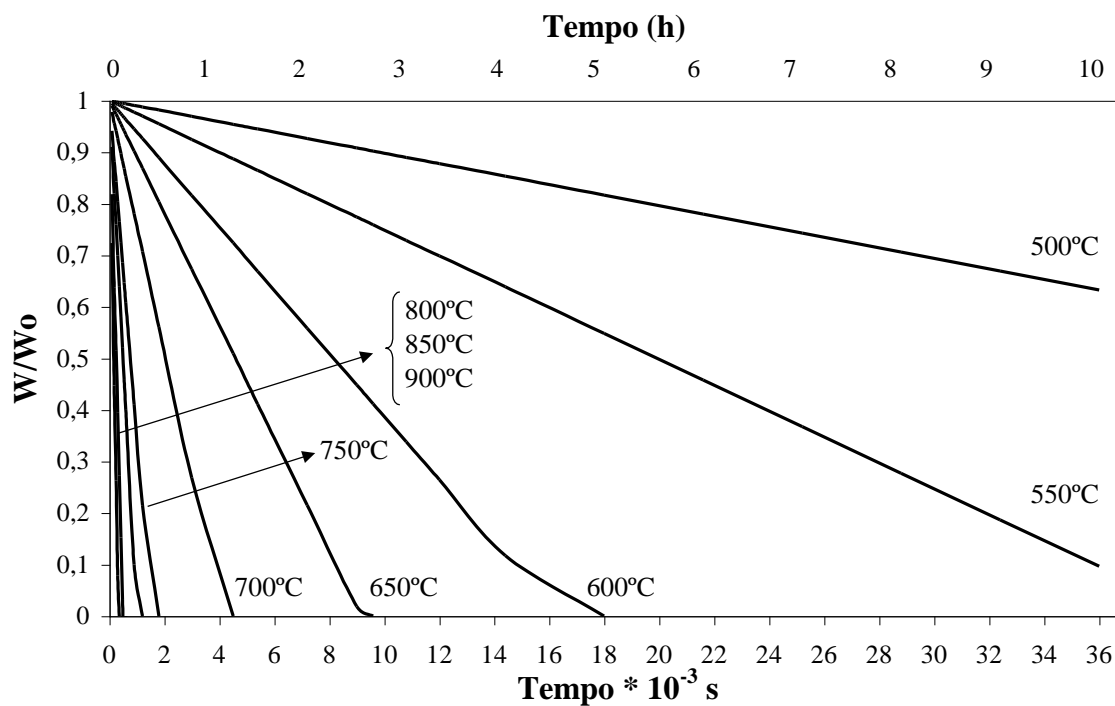


Figura D.39. – Curvas de TGA a várias temperaturas para a amostra de carvão impregnado com a mistura binária 4%Ba+4%V, usando CO₂.

ANEXO E

Gráficos de Arrhenius “conjuntos” referentes à reação C-NO (Capítulo 4)

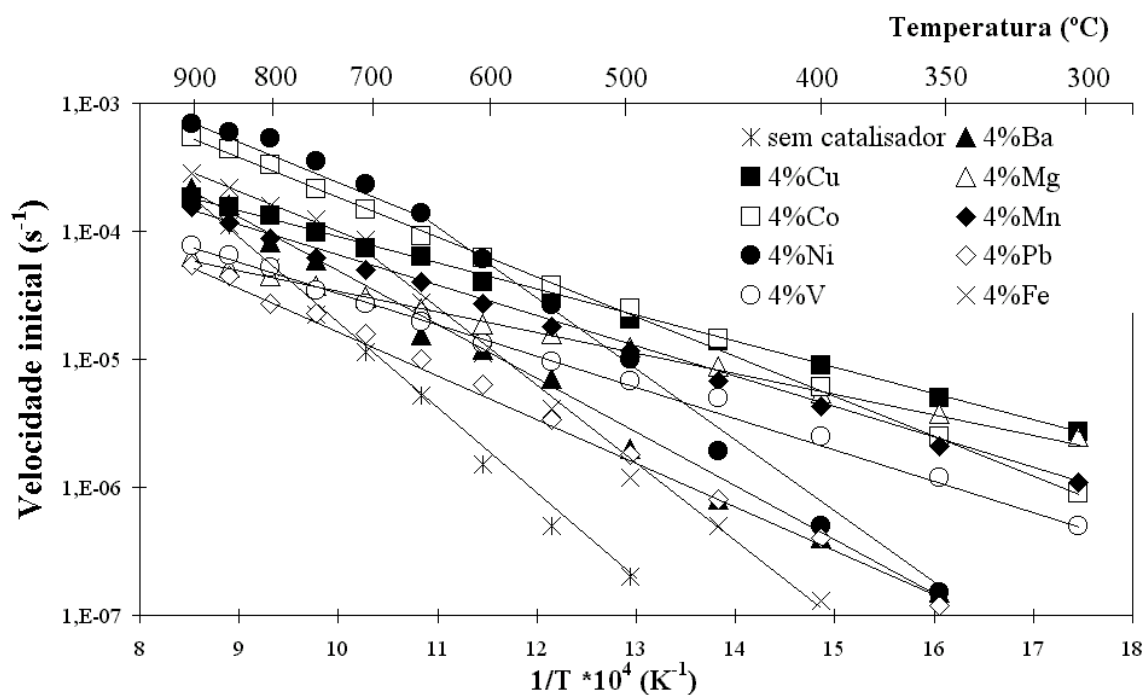


Figura E.1. - Curvas de Arrhenius para as amostras de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com vários catalisadores, usando Argon+0.5%NO.

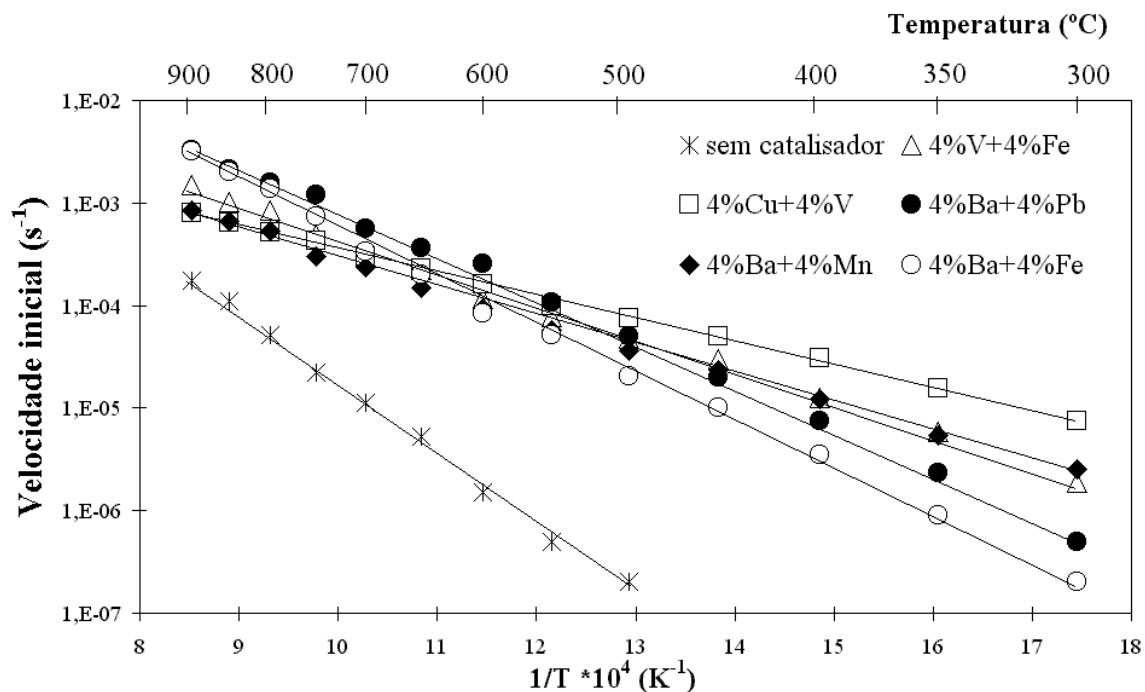


Figura E.2. - Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com várias misturas binárias (com efeito sinérgico), usando Argon+0.5%NO.

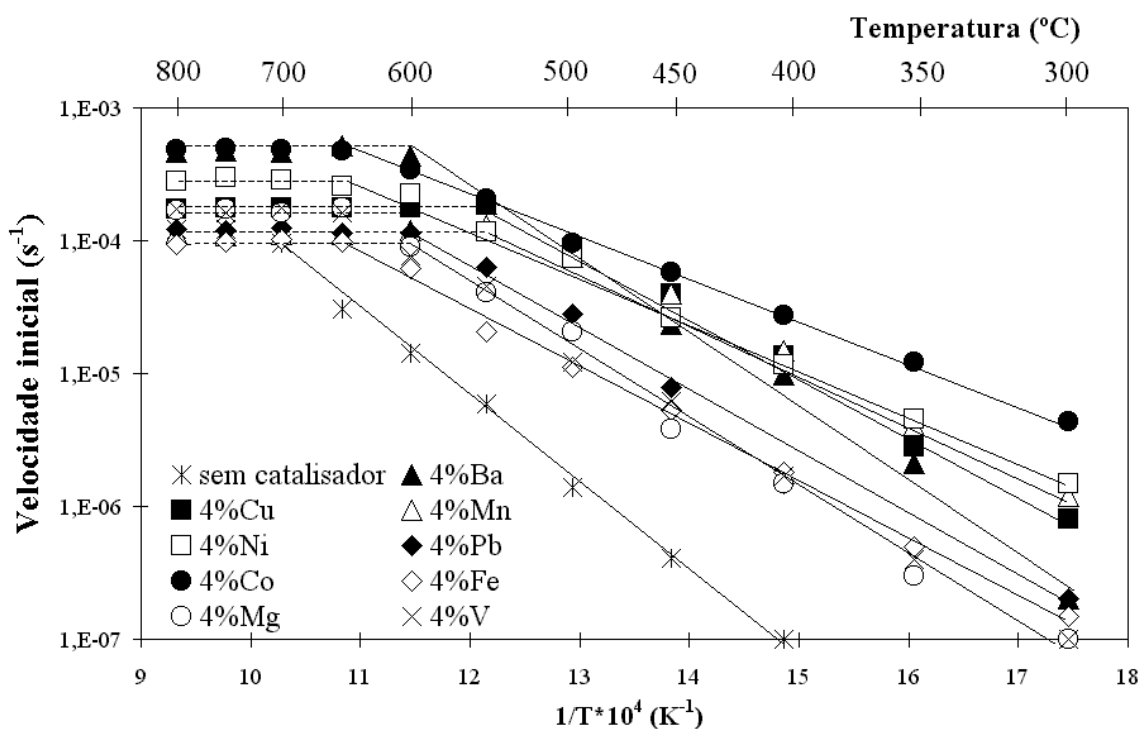
Gráficos de Arrhenius “conjuntos” referentes à reacção C-N₂O (Capítulo 5)

Figura E.3. - Curvas de Arrhenius para as amostras de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com vários catalisadores, usando Argon+0.5%N₂O.

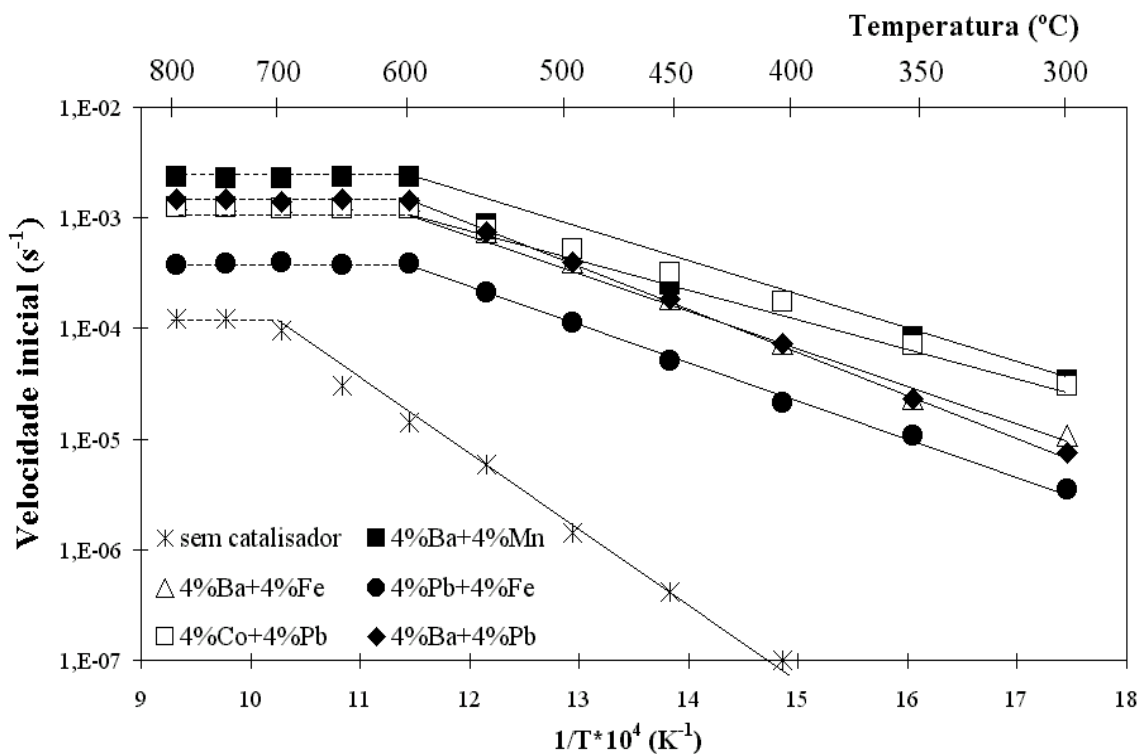


Figura E.4. - Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com várias misturas binárias (com efeito sinérgico), usando Argon+0.5%N₂O.

Gráficos de Arrhenius “conjuntos” referentes à reação C-CO₂ (Capítulo 6)

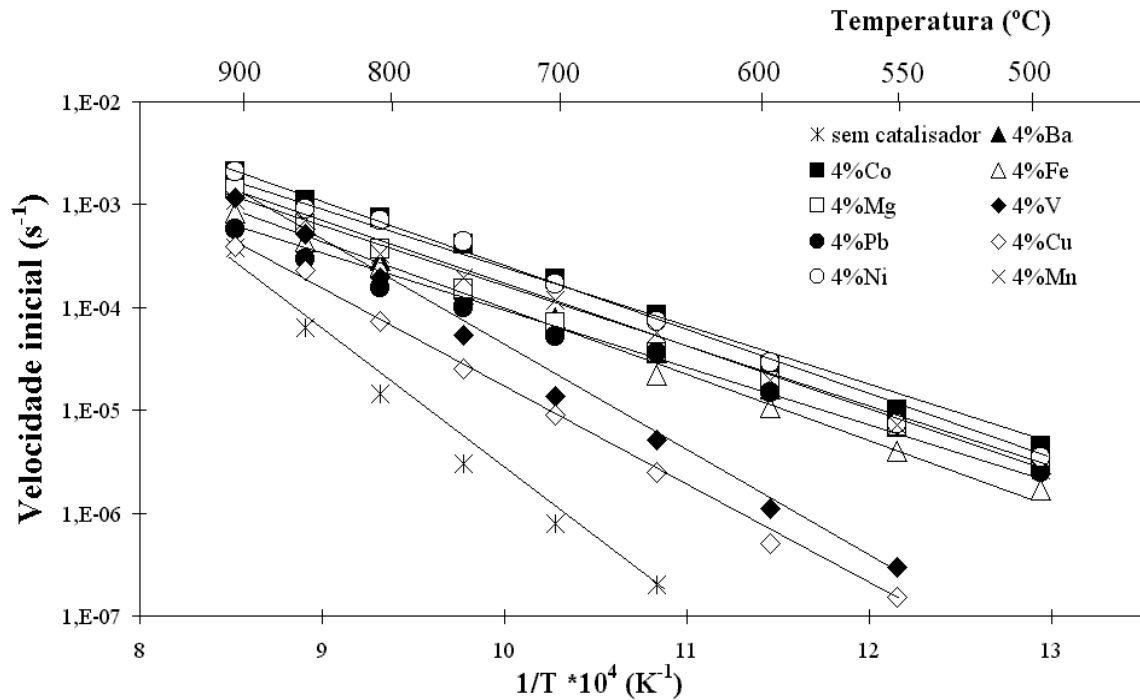


Figura E.5. - Curvas de Arrhenius para as amostras de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com vários catalisadores, usando CO₂.

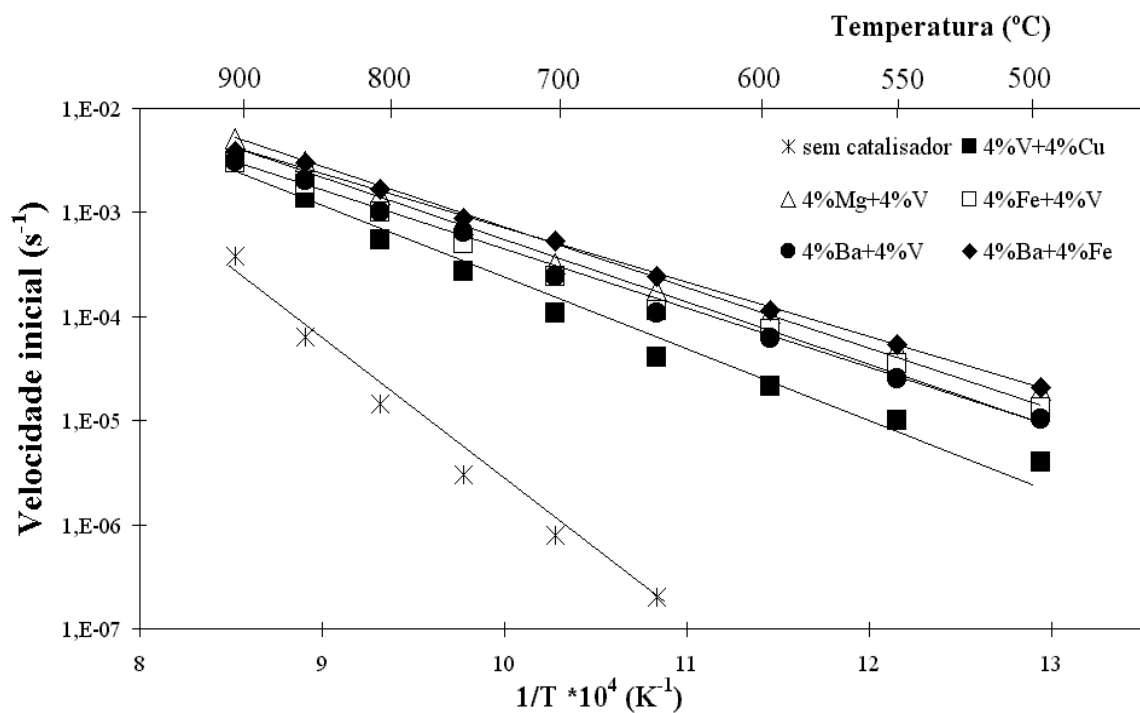


Figura E.6. - Curvas de Arrhenius para a amostra de carvão comercial sem catalisador e impregnadas com várias misturas binárias (com efeito sinérgico), usando CO₂.

ANEXO F

Curvas cinéticas de adsorção de SO₂ (50°C-150°C)

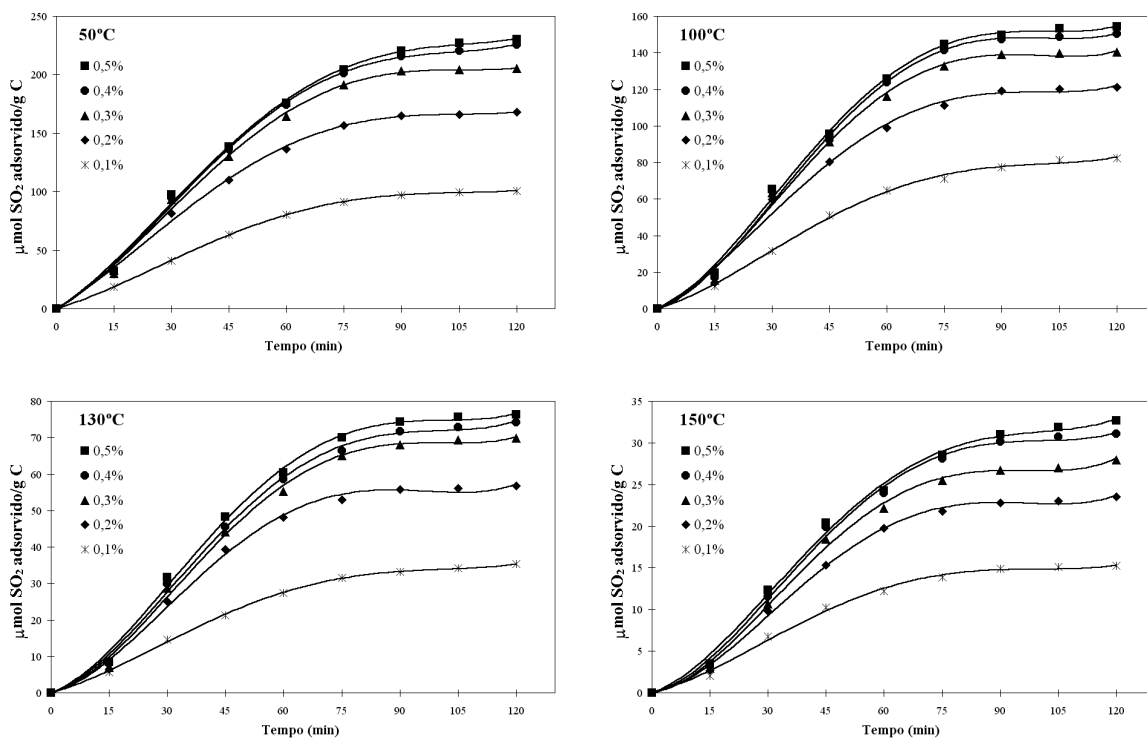


Figura F.1. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão sem catalisador, a várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor.

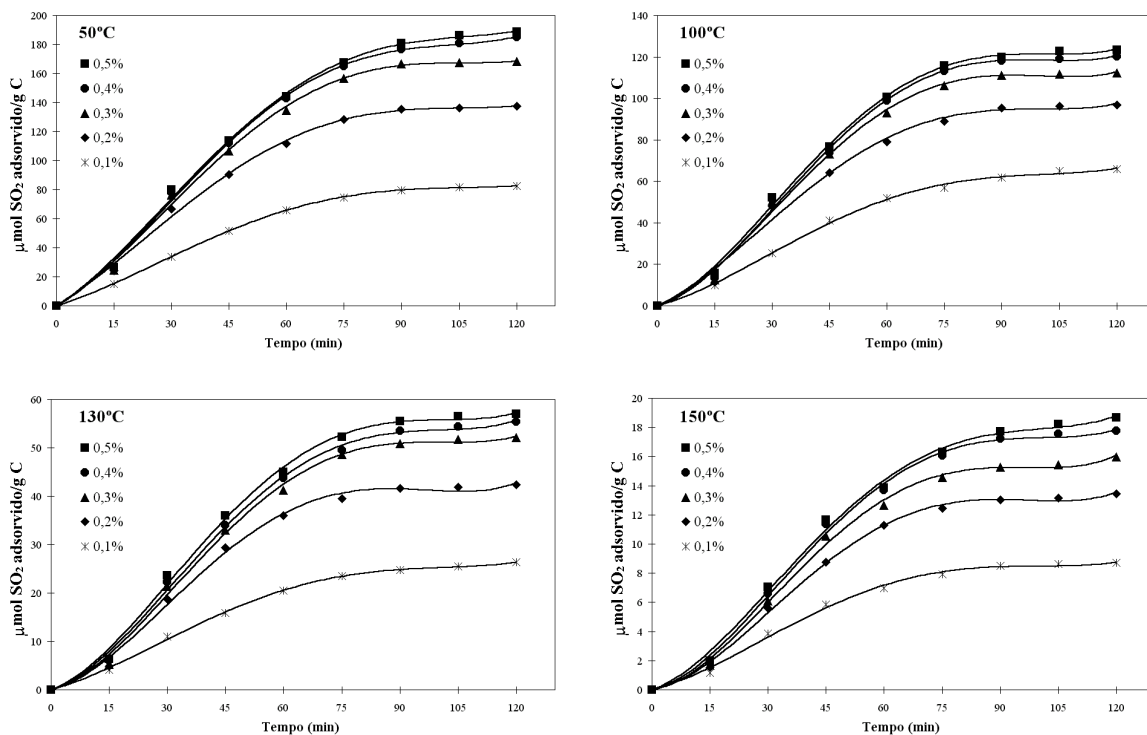


Figura F.2. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Ba, a várias concentrações de SO₂ à entrada do reactor.

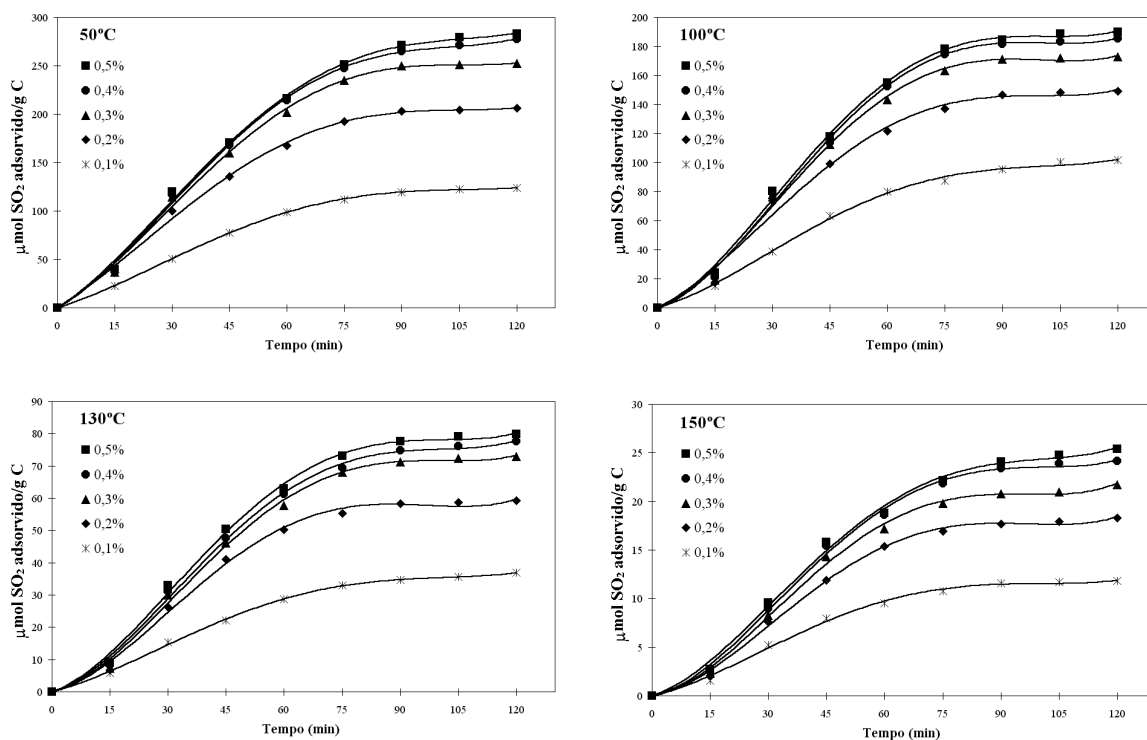


Figura F.3. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Co, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor.

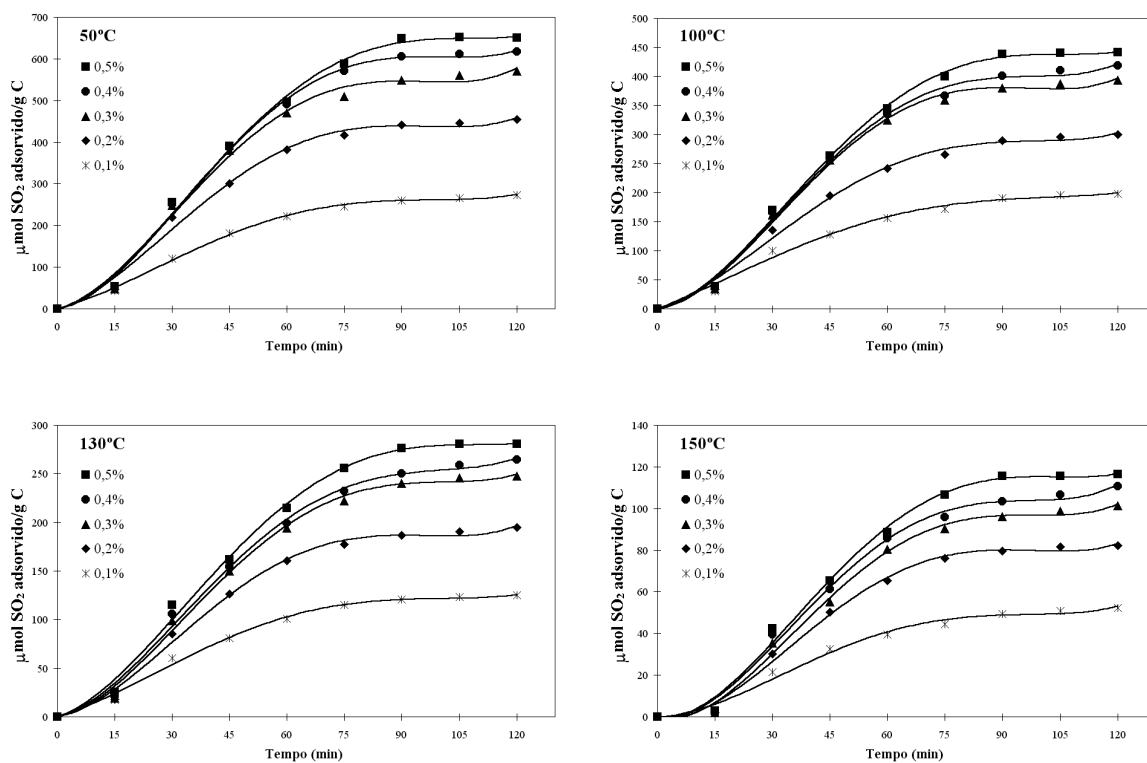


Figura F.4. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Cu, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor.

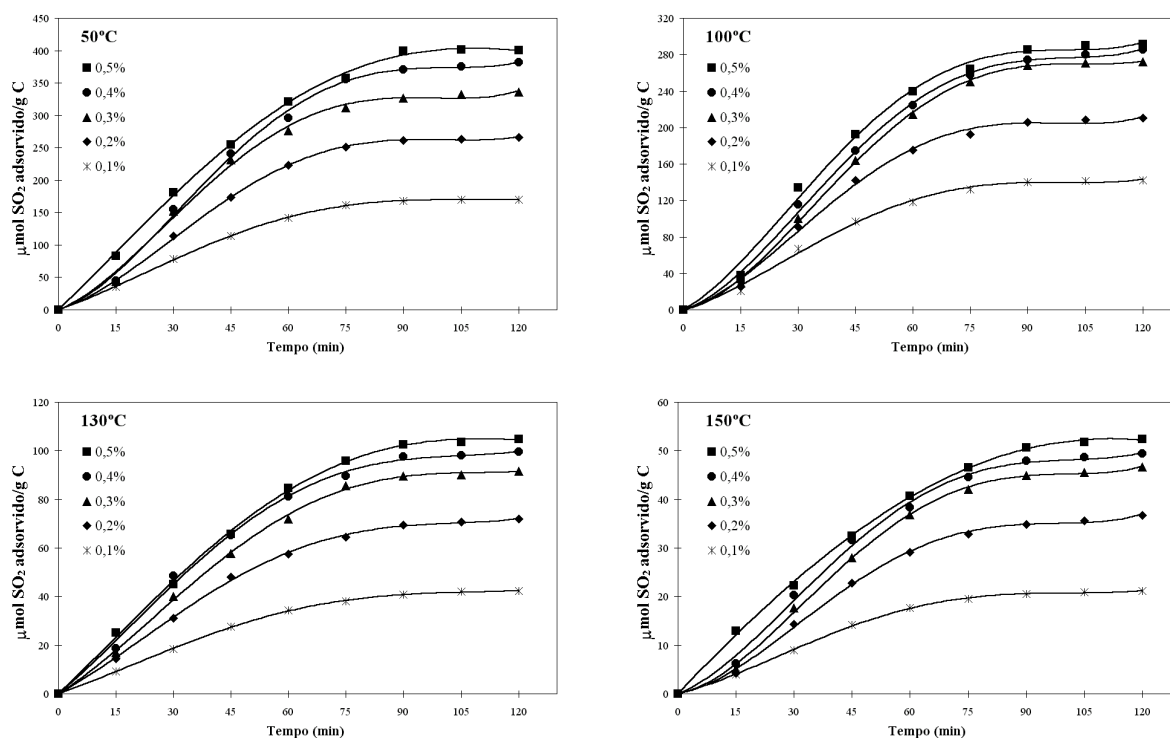


Figura F.5. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Fe, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor.

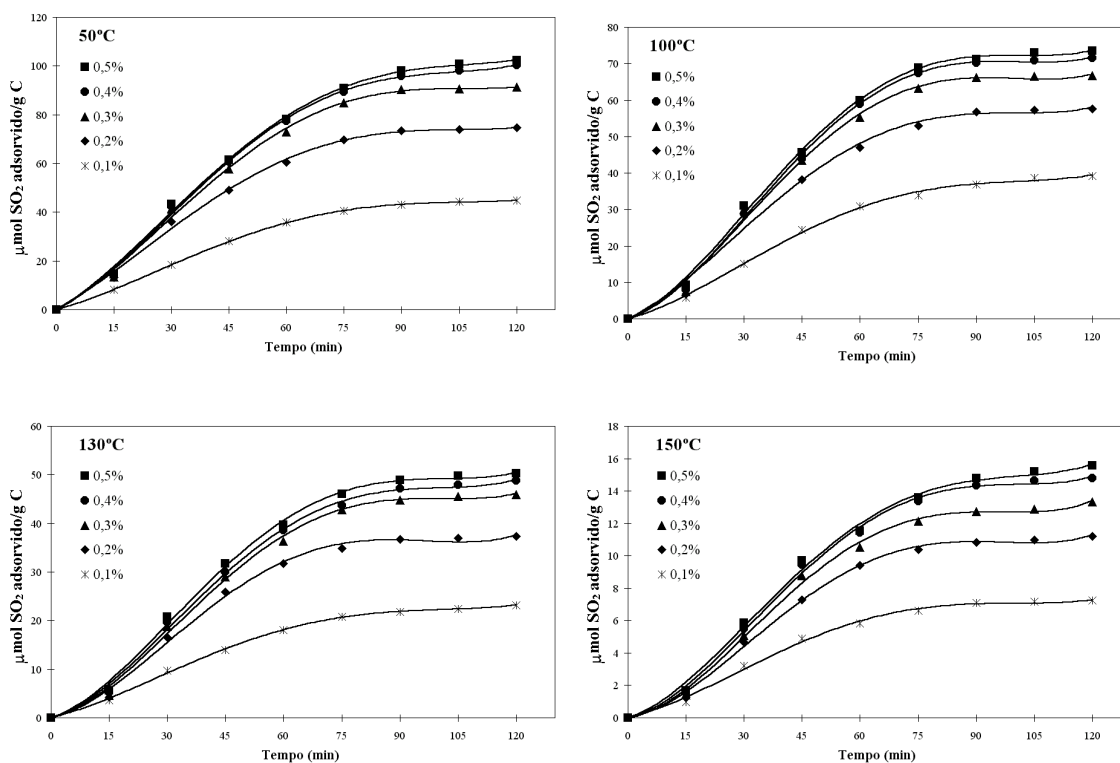


Figura F.6. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Mg, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor.

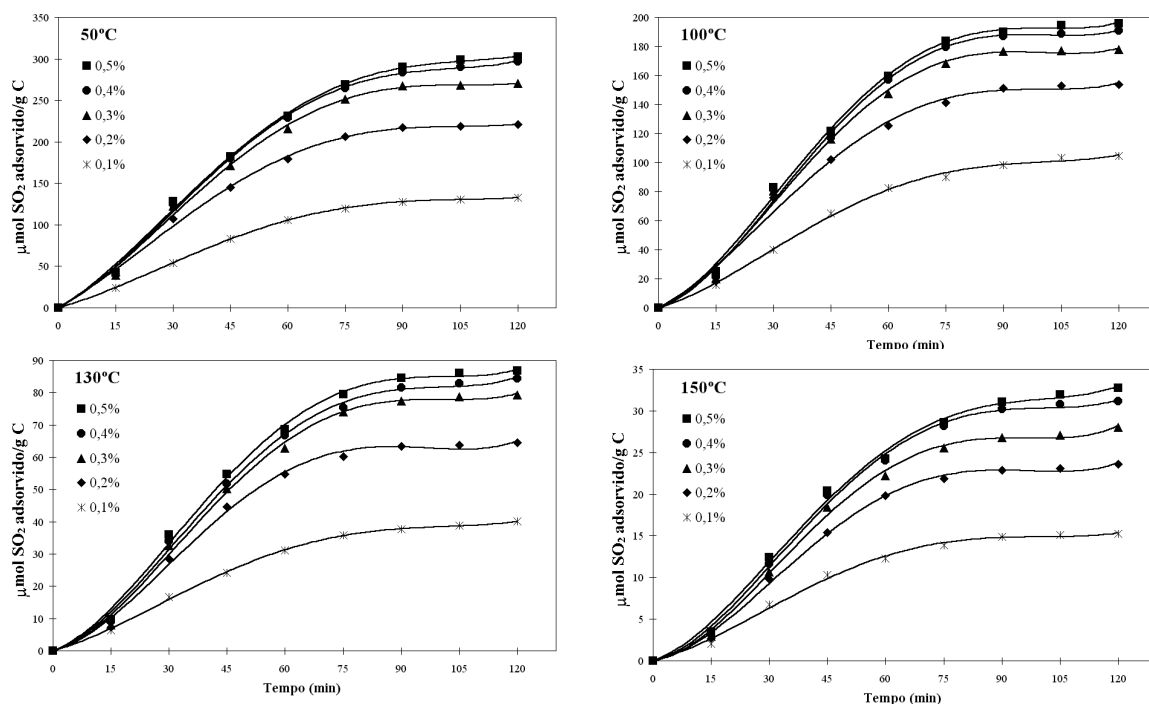


Figura F.7. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Mn, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reator.

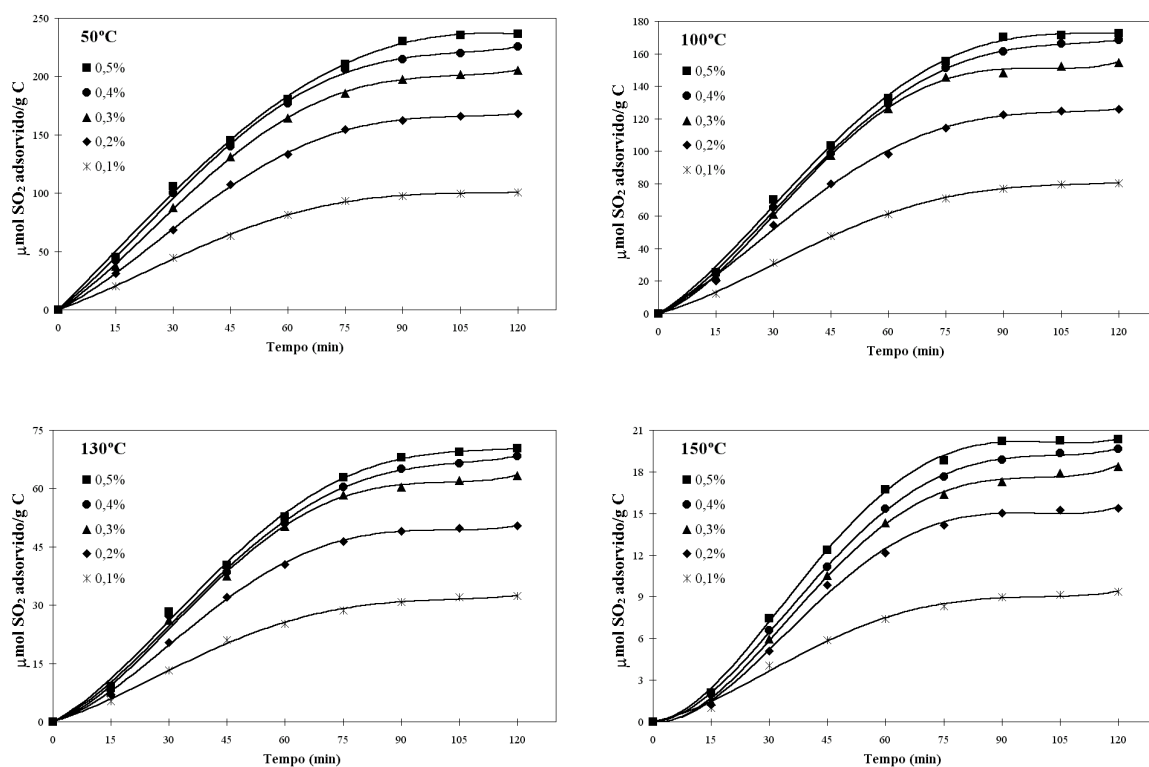


Figura F.8. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Ni, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reator.

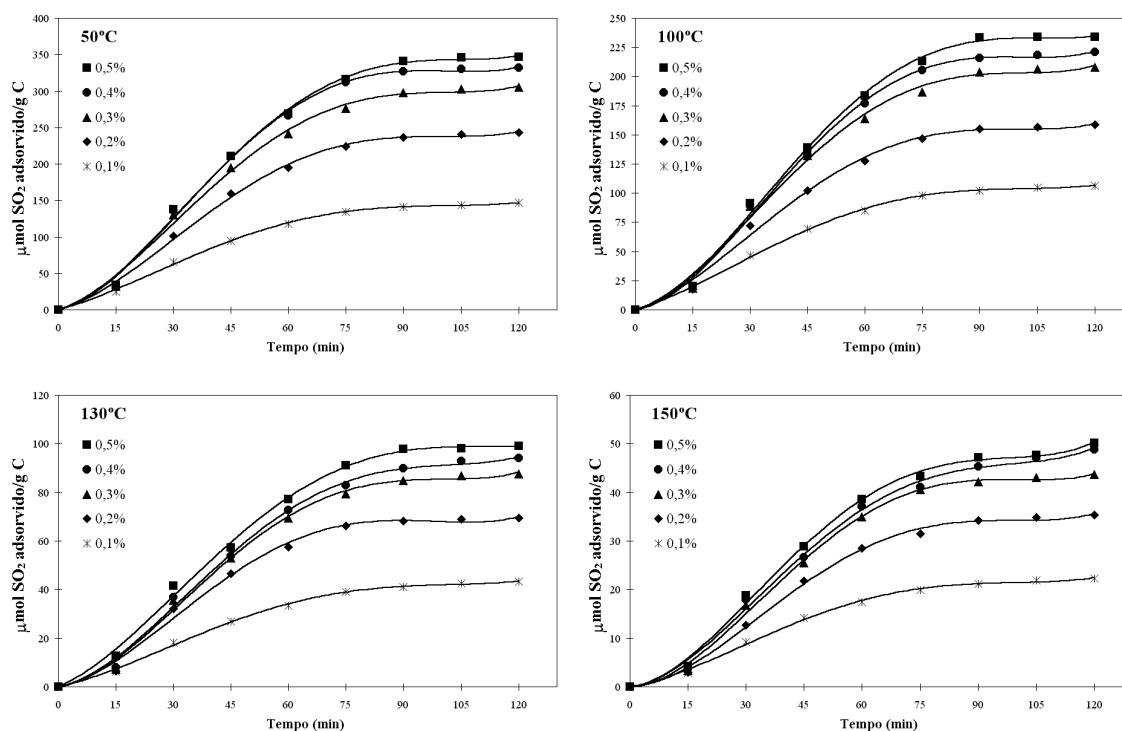


Figura F.9. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%Pb, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor.

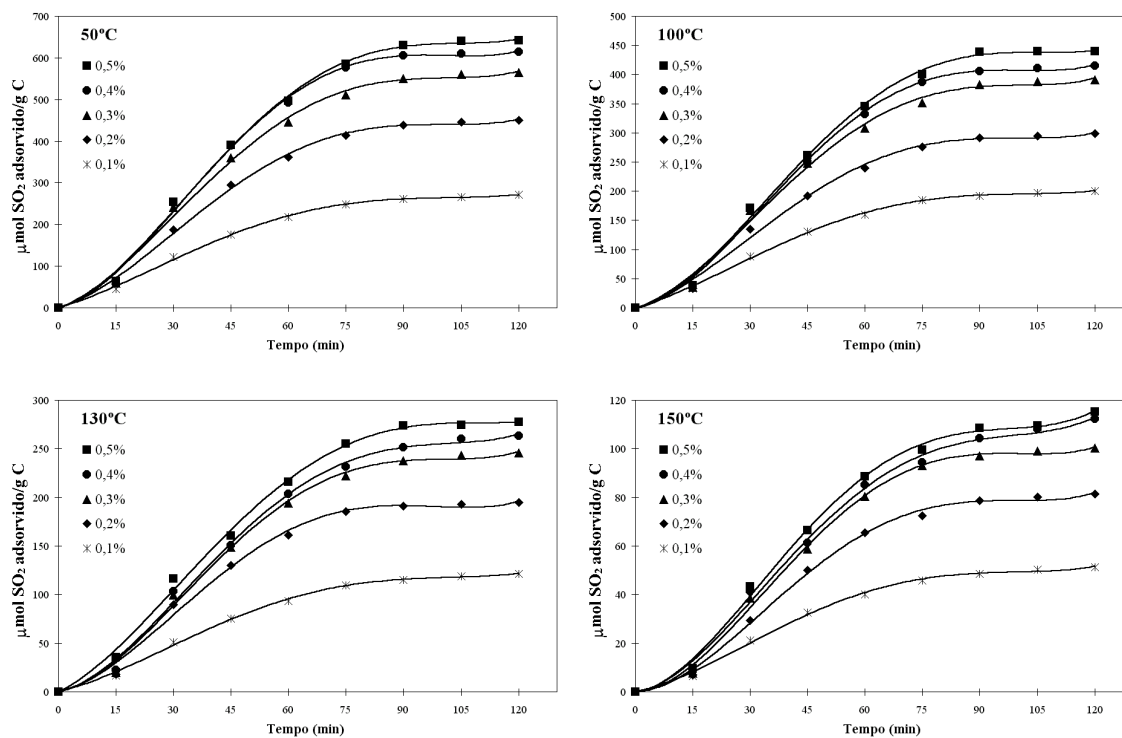


Figura F.10. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com 4%V, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor.

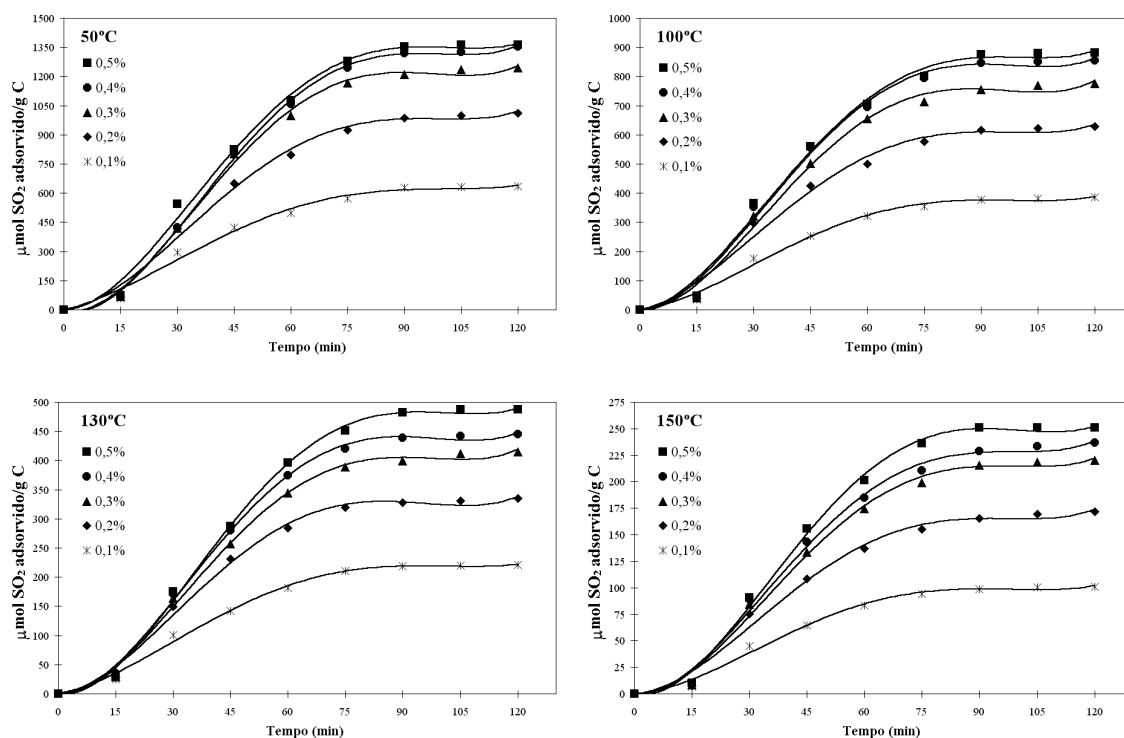


Figura F.11. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4%Fe, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor.

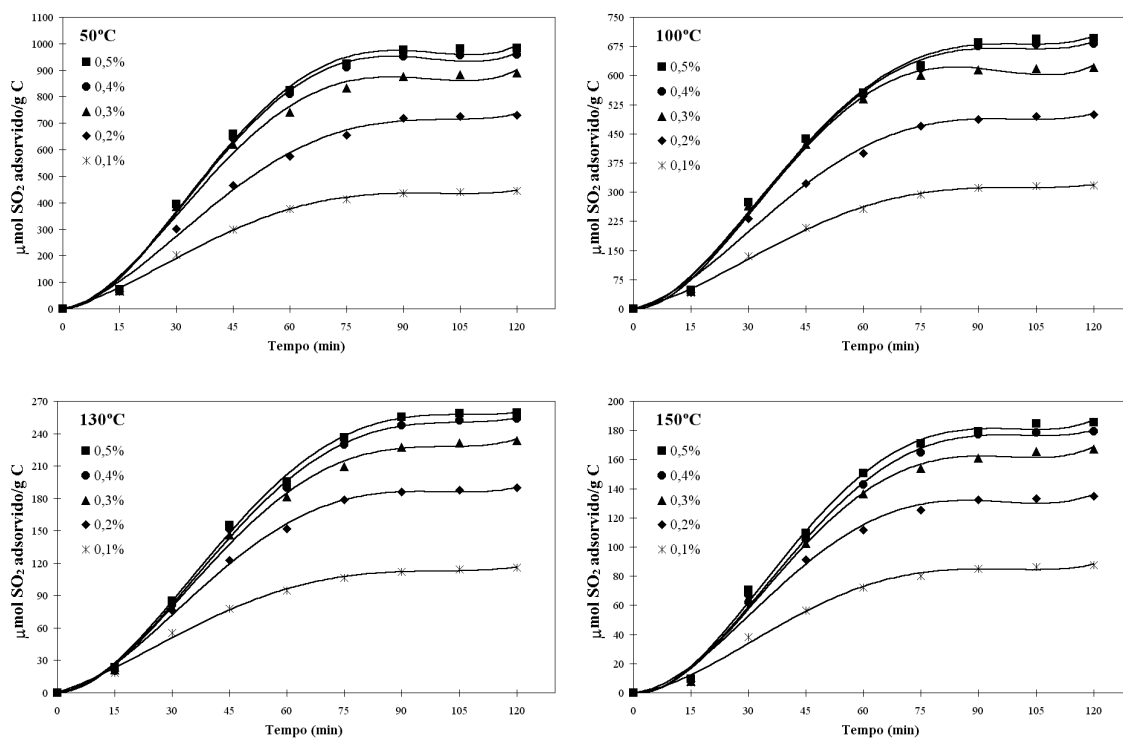


Figura F.12. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4%Ni, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor.

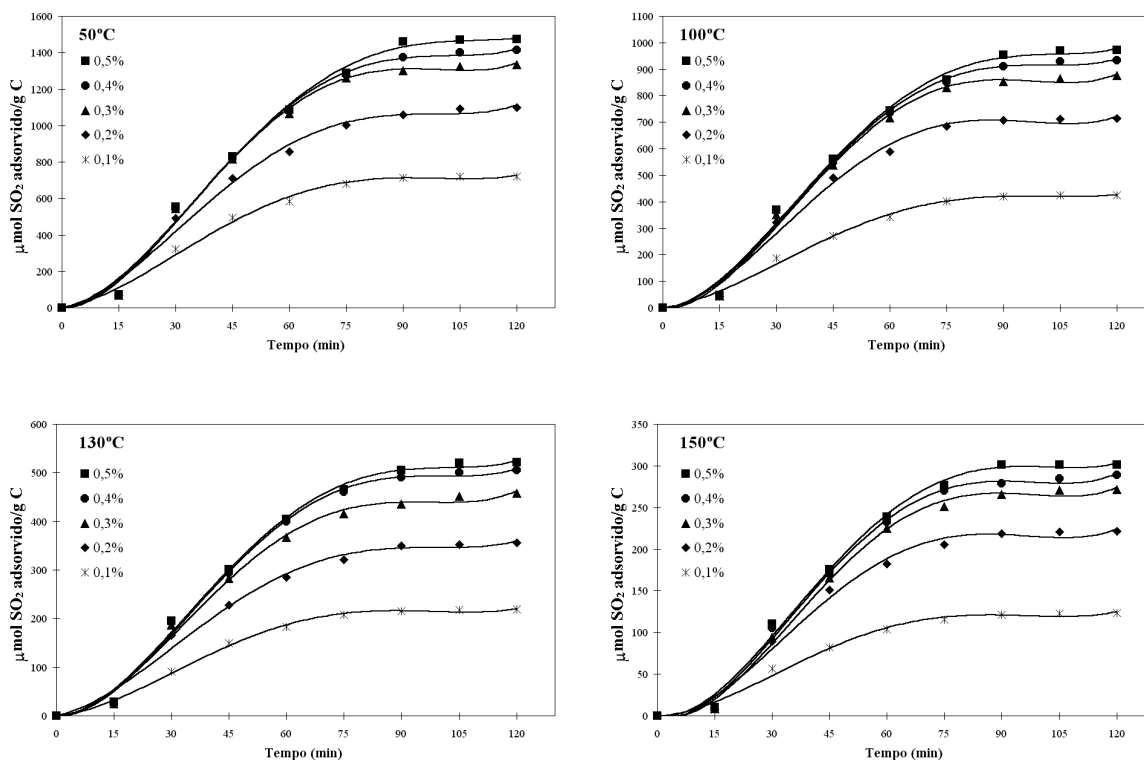


Figura F.13. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Cu+4%V, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor.

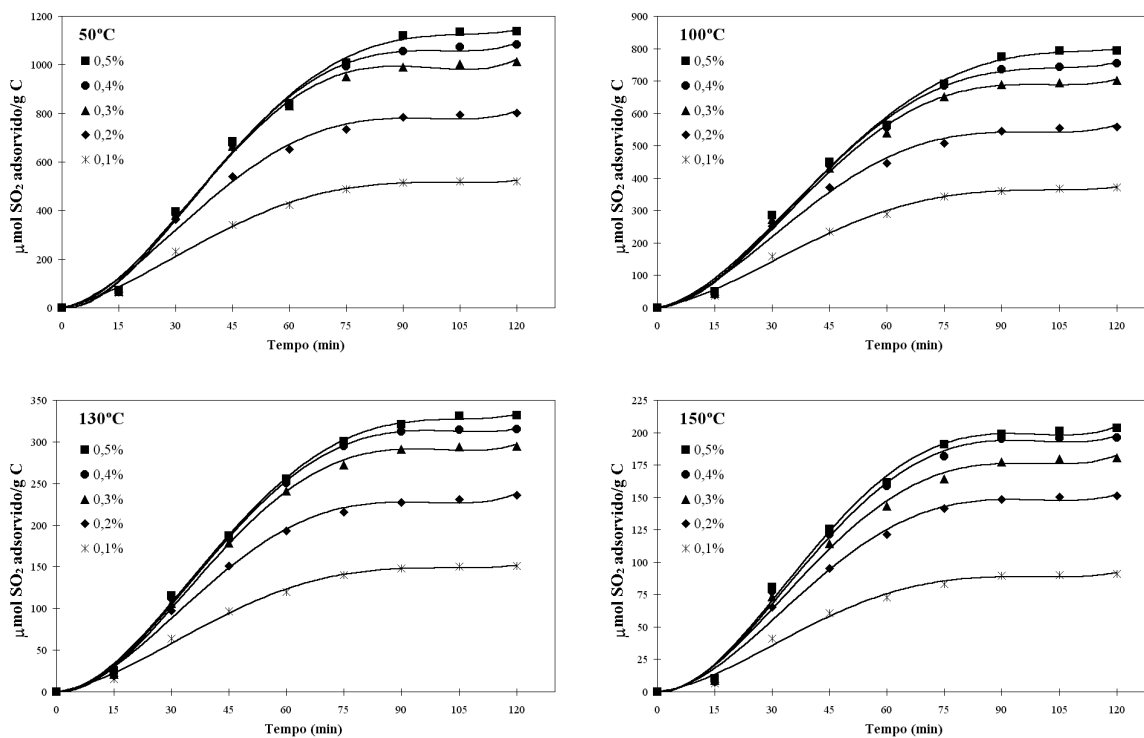


Figura F.14. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Fe+4%V, a várias concentrações de SO_2 à entrada do reactor.

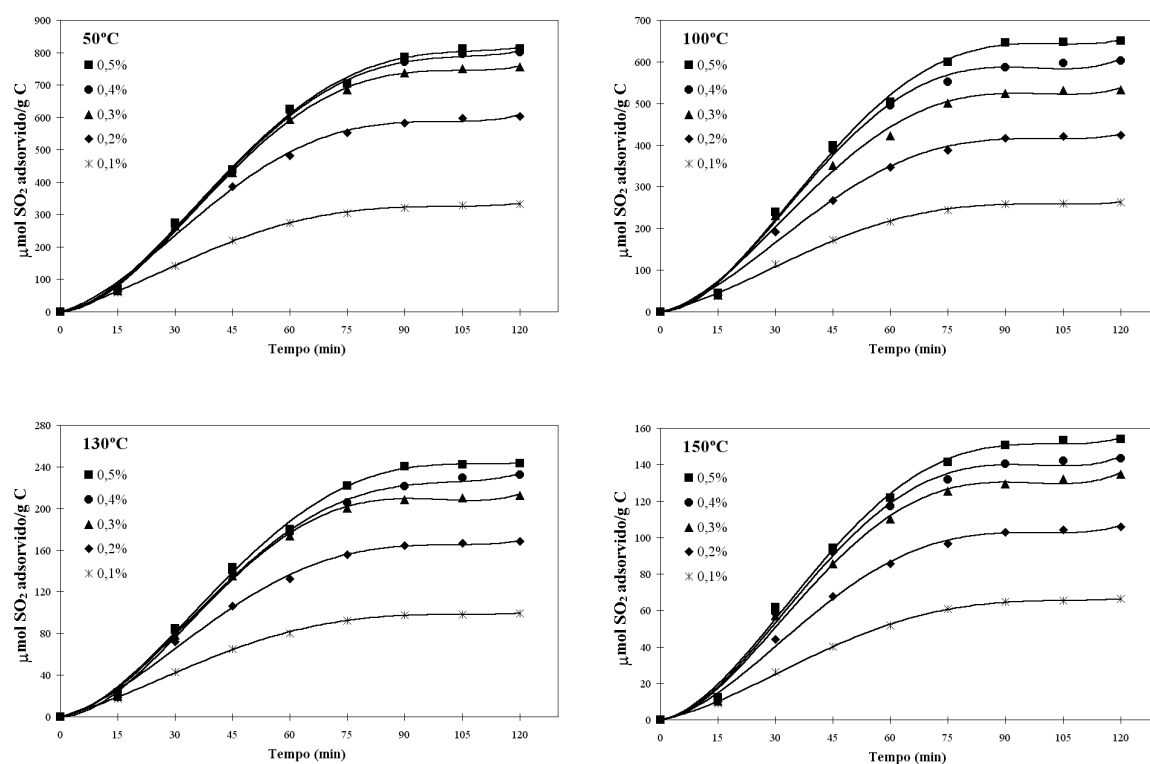


Figura F.15. – Curvas cinéticas de adsorção, a várias temperaturas, para a amostra de carvão com a mistura binária de 4%Ni+4%V, a várias concentrações de SO₂ à entrada do reator.